BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

ACHTZEHNTER JAHRGANG.

JULI—DECEMBER.

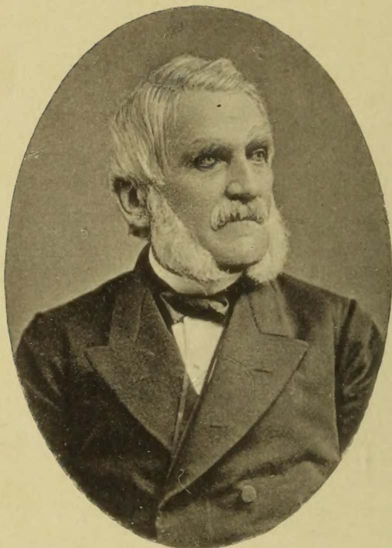
BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1885.



HERMANN VON FEHLING

geb. 9. Juni 1812 gest. 1. Juli 1885.

Lichtdruck von J. Löwy, k. k. Hofphotograph, Wien.

Sitzung vom 13. Juli 1885.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem schweren Verluste, welcher den Verein seit seiner letzten Sitzung betroffen hat. Am 1. Juli ist uns

Dr. HERMANN von FEHLING,

Vicepräsident der Deutschen chemischen Gesellschaft,

durch den Tod entrissen worden.

Die Nachricht von Fehling's Hinscheiden hat seine Freunde nicht ganz unvorbereitet getroffen. Seit Monaten wussten wir, dass seine Gesundheit ernstlich erschüttert war, aber wir lebten der Hoffnung, dass die kräftige Natur des Mannes, welche in früheren Jahren mehrfach bedenkliche Angriffe siegreich abgeschlagen hatte, auch diesmal der Krankheit Herr werden würde, und nur widerstrebend gewöhnen wir uns an den Gedanken, dass der bis in die letzte Zeit hinein mit wunderbarer Jugendfrische ausgestattet Gebliebene nicht mehr unter den Lebenden wandelt.

Fehling war eine eigenartig veranlagte Natur. Durch eine Reihe ausgezeichneter Arbeiten an der wissenschaftlichen Bewegung der Zeit betheiligt, hat er gleichwohl stets eine Vorliebe für Aufgaben bekundet, welche allerdings mit Hülfe der Wissenschaft gelöst werden, deren Lösung aber nicht sowohl dem Fortschritte der Wissenschaft als vielmehr den Aeusserungen menschlicher Thätigkeit zugute kommen, welche

auf der Anwendung der Wissenschaft begründet sind. Stets war es ihm eine besondere Freude, wenn er, *illustrans commoda vitae*, die Bestrebungen der öffentlichen Gesundheitspflege zu fördern vermochte, sei es durch Forschungen über Ernährung, sei es durch Arbeiten im Bereiche der Nahrungsmittelanalyse, oder wenn er als wissenschaftlicher Berather der Industrie oder eines besonderen Industriezweiges eintreten konnte, sei es, um die wahre Natur chemischer Processe von öffentlichem Interesse klarzulegen, sei es um durch Auffindung einfacher und genauer Bestimmungsmethoden dem Handel und den Gewerben Vorschub zu leisten.

Am 9. Juni 1812 in Lübeck geboren, hatte sich Fehling zunächst dem Studium der Pharmacie gewidmet. In der Mitte der dreissiger Jahre hatte er die Universität Heidelberg bezogen, um Naturwissenschaften zu studiren, namentlich aber, um unter Leopold Gmelin's Leitung praktisch zu arbeiten. Aus der Heidelberger Studienzeit stammt Fehling's inniges Freundschaftsverhältniss mit Hermann Kopp, welches während eines Zeitraums von nahezu einem halben Jahrhundert nie auch nur die leiseste Trübung erfahren hat, und dessen Lösung durch den Tod den Ueberlebenden, — ich weiss, dass ich in seinem Sinne spreche, — heute mit inniger Trauer erfüllt hat.

Nachdem er in Heidelberg promovirt hatte, siedelte Fehling nach Giessen über, wo sich damals ein täglich wachsender Schülerkreis um Liebig sammelte. Der Feuereifer, mit welchem der junge Doctor im Giessener Laboratorium arbeitete, steht mir noch heute lebhaft vor Augen. Morgens der erste, abends der letzte auf seinem Platze, hatte er durch sein Wissen, Wollen und Können bald die Aufmerksamkeit Liebig's auf sich gezogen, dem er nun mit jedem Tage näher trat. Wir Anfänger hegten für den Bevorzugten einen gewaltigen Respect, dem vielleicht ein Anflug von Eifersucht nicht fremd geblieben wäre, wenn wir nicht so oft Veranlassung gehabt hätten, uns den Rath und die Hülfe des Vielerfahrenen zu erbitten, und wenn dieser Rath, diese Hülfe nicht stets mit so gewinnender Freundlichkeit gewährt worden wären. Aus diesen während der Lehrjahre in Giessen mit Liebig angeknüpften Beziehungen entfaltete sich später ein inniger Freundschaftsbund, welchen beide Männer nicht aufgehört haben, zu den schönsten Gewinnsten ihres Lebens zu zählen.

Fehling's erste Arbeiten gehören begreiflich der Giessener Periode an. Gelegentlich eines kleinen Aufsatzes, in welcher er die Angaben Edmund Davy's über die Isolirung der Knallsäure widerlegte, erscheint sein Name zum ersten Male (1838) in der Literatur. Sehr lebhaft erinnere ich mich der etwas später veröffentlichten Arbeit über zwei dem Aldehyd isomere Verbindungen, an deren Freuden und Leiden das ganze Laboratorium Theil nahm. Es handelte sich um das Studium der Körper, die wir heute Metaldehyd und Paraldehyd nennen; die Bildungsbedingungen dieser Substanzen waren damals noch in undurchdringliches Dunkel gehüllt, und wir feierten daher jedes Mal ein wahres Freudenfest, wenn sich die räthselhaften Krystalle über Nacht gebildet hatten. In diese Zeit fallen auch die Versuche über die Benzoëschwefelsäure oder, wie sie Fehling damals nannte, Benzoëunterschwefelsäure. Diese Untersuchung bestätigte die Zusammensetzung der von Mitscherlich aufgefundenen Säure und der primären Salze derselben, berichtigte aber die von dem Genannten für die secundären Salze aufgestellte Formel, wodurch ein wichtiger Schritt für die Erkenntniss der wahren Natur der später so wichtig gewordenen Sulfosäuren gemacht war. Seine gleichzeitigen Bemühungen, die Constitution der Hippursäure aufzuklären, führten zu keinem entscheidenden Ergebnisse. Die Zeit für ihre Enträthselung war noch nicht gekommen. Immerhin war mit der Beobachtung, dass sich die Hippursäure unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in Benzamid verwandelt, die spätere Lösung der Frage angebahnt.

Schon bald nach Vollendung seiner Studien, welche mit einem kurzen Aufenthalte in Paris abschlossen, wurde Fehling (1839) auf besondere Empfehlung Liebig's als Professor der Chemie und Director des Laboratoriums an das Polytechnicum in Stuttgart berufen. An dieser Schule, welcher bald, zumal auf seine Veranlassung und unter seiner lebhaften Mitwirkung eine umfassende Erweiterung und reichere Gliederung bevorstand, hat der Dahingeschiedene während eines Zeitraums von mehr als vierzig Jahren eine Lehrthätigkeit geübt, wie sie umfangreicher und segensvoller nur wenige seiner Zeitgenossen gefunden haben. Ein grosser Schülerkreis gedenkt dankbar der Anregung zum chemischen Studium und zur chemischen

Forschung, welche ihm unter Fehling's Auspicien geworden ist.

Die Neugestaltung des chemischen Unterrichts nach Uebernahme der Professur an dem Polytechnicum musste den jungen Gelehrten eine geraume Zeit ausschliesslich beschäftigen; sobald aber diese organisatorische Thätigkeit nicht mehr seine ganze Kraft in Anspruch nimmt, sehen wir auch die Lust an der Forschung von Neuem bei ihm erwachen. Zunächst sind es noch immer Studien auf dem Gebiete der reinen Wissenschaft, denen er sich widmet. Aus jener Zeit — der ersten Hälfte der vierziger Jahre — stammen seine Arbeiten über das Anemonin, über die Verbindungen der Palladiumhaloide mit Ammoniak, über das Harz des Copaivabalsams, seine Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Bernsteinsäure, welche sich an die analogen Versuche über die Benzoëschwefelsäure anschliesst und der etwas später veröffentlichten umfassenden Monographie der Bernsteinsäure und ihrer Verbindungen als Vorläuferin dient. Aus den mit gewissenhafter Sorgfalt und unermüdlicher Beharrlichkeit ausgeführten Analysen einer fast unabsehbaren Reihe von Salzen, Aethern, Amiden ergeben sich unzweifelhaft Formel und Moleculargrösse, welche heute für die Bernsteinsäure gelten, obwohl der Verfasser, noch frisch unter dem Eindrucke der bahnbrechenden Untersuchungen von Thomas Graham über die Phosphorsäure, geneigt ist, die Bernsteinsäure für eine dreibasische Säure zu halten.

In diese Zeit, 1844, fällt auch eine der schönsten Arbeiten Fehling's, die Entdeckung des Benzonitrils, welches er durch Wasserabspaltung aus dem Ammoniumbenzoat gewinnt. Hiermit war das Prototyp einer der interessantsten Klassen organischer Körper gegeben; der Name *Nitril* ist in der That von Fehling in die Wissenschaft eingeführt worden. Die Nitrile sind erst neuerdings noch Gegenstand so umfassender und eigenartiger Forschungen von verschiedener Seite gewesen, dass auf die Wichtigkeit der Entdeckung dieser Körpergruppe kaum noch besonders hingewiesen zu werden braucht. Aber es verdient doch erwähnt zu werden, wie klar sich Fehling der Allgemeinheit der von ihm so glücklich illustrirten Reaction bewusst war. Denn nicht nur

gedenkt er bei dieser Gelegenheit der von Pelouze erkannten Umwandlung des Ammoniumformiats in Blausäure, sondern er bringt auch Döbereiner's halbvergessenen Versuch der Cyanbildung aus oxalsaurem Ammonium wieder in wohlverdiente Erinnerung. Auch das Acetonitril wird bereits am Horizonte sichtbar, allein anderweitige Arbeiten verhindern den Entdecker tiefer in das neuerschlossene Gebiet einzudringen.

Gegen die Mitte des Jahrhunderts hin hat sich Fehling's Arbeitsgebiet bereits wesentlich verschoben. Rein wissenschaftliche Untersuchungen treten mehr und mehr zurück. Viele der von jetzt ab veröffentlichten Arbeiten tragen schon eine Art amtlichen Charakter, nicht wenige derselben sind in der That im Interesse der verschiedenen Nebenstellungen ausgeführt worden, mit welchen der unermüdlich Thätige nachgerade betraut worden war. Denn schon ist der Professor am Polytechnicum auch noch Mitglied des Medicinal-Collegiums, der Patent-Behörde, der Centralstelle für Gewerbe und Handel und der pharmaceutischen Prüfungscommission geworden; endlich hat er sogar auch noch die Leitung eines von der Regierung eingerichteten Laboratoriums für gewerbliche Untersuchungen übernommen, aus welchem eine Unzahl von Analysen hervorgegangen ist. Dass Fehling bei solcher Ueberbürdung überhaupt noch an experimentale Forschung denken konnte, zeugt von der unverwüstlichen Arbeitskraft des Mannes. Jedenfalls darf es uns aber nicht Wunder nehmen, dass bei fast allen aus dieser Periode stammenden Untersuchungen der technische Hintergrund nicht zu verkennen ist. Hierher gehören zahlreiche Analysen fast sämmtlicher Producte der württembergischen Salzindustrie, des Steinsalzes von Friedrichshall, verschiedener Soolensalze, ihrer Mutterlaugen, Pfannensteine u. s. w. Von allgemeinem Interesse ist die bei dieser Gelegenheit endgültig festgestellte Thatsache der grösseren Löslichkeit des Kochsalzes in heissem als in kaltem Wasser, sowie die Beobachtung, dass auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Mischung von Chloriden und Bromiden das Brom stets vor dem Chlor gefällt wird, eine Beobachtung, auf welcher die später bei der Untersuchung der organischen Basen so wichtig gewordene Ueberführung der Bromide in Chloride durch Behandlung mit Silberchlorid beruht. An die Untersuchung der württembergischen Salinenproducte reiht

sich die Analyse einer grossen Anzahl württembergischer Mineralwasser, unter denen die des Mineralwassers von Berg und Jebenhausen, sowie die der Thermalquellen von Wildbad, Liebenzell und Teinach besonders genannt zu werden verdienen. Dass Fehling den Brunnenwassern der Stadt Stuttgart unausgesetzte Aufmerksamkeit geschenkt hat, bedarf kaum der Erwähnung.

Fehling widmete sich mit entschiedener Vorliebe der Ausbildung genauer analytischer Methoden für technische Zwecke. Zahlreiche Wasseranalysen hatten ihm Veranlassung gegeben, das schöne Verfahren, die Härte des Wassers mit Hülfe einer titrirten Seifelösung zu bestimmen, welches von Prof. Thomas Clark in Aberdeen vorgeschlagen worden ist, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Folge dieser Prüfung war, dass sich das elegante Clark'sche Härtebestimmungsverfahren, welches in England bereits allgemeine Annahme gefunden hatte, auch in Deutschland schnell einbürgerte. Erwähnung verdienen ferner seine Versuche über eine colorimetrische Brombestimmung, über Prüfung der fetten Oele mittelst Schwefelsäure, über die Bestimmung der Gerbsäure mittelst einer titrirten Lösung von Knochenleim. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist seine Arbeit über die Bestimmung des Zuckers, ein Thema, auf welches er mehrfach zurückgekommen ist. Die von ihm in Vorschlag gebrachte aus Kupfersulfat, Kaliumtartrat und Natronlauge in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Flüssigkeit hat in allen Laboratorien Eingang gefunden und wird in dankbarer Erinnerung an den Forscher, aus dessen Händen wir sie empfangen haben, für alle Zeiten den Namen Fehling'sche Lösung führen.

Von den übrigen Untersuchungen verdienen hier die Analyse der Schiessbaumwolle, (schon bald nach ihrer Entdeckung), die Bestimmungen des Wassergehaltes im Brod, seine Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Holzfaser, über das Fuselöl der Runkelrübenmelasse, in welchem er Capryl- und Caprinsäure fand, endlich seine umfassenden Untersuchungen des Cocosnussöls, welche die Gegenwart erheblicher Mengen von Capron- und Caprylsäure ergaben, genannt zu werden.

Wahrhaft bewundernswerth erscheint es, dass der mit Hingebung seines Lehramts Waltende, unter dem fortwähren-

den Drucke mannichfaltiger amtlicher Obliegenheiten und inmitten einer vielseitigen experimentalen Thätigkeit, noch die nöthige Spannkraft für literarische Arbeiten besass. Wir verdanken ihm eine treffliche deutsche Ausgabe von Payen's *Chimie industrielle.* Ebenso ist er an den späteren Auflagen des aus Graham's *Elements of Chemistry* hervorgegangenen Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie aufs Eifrigste betheiligt gewesen. Schon frühzeitig Mitarbeiter an der ersten Ausgabe des Handwörterbuchs der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, welches er als Redacteur der letzten Bände zum Abschluss brachte, unternahm er einige Jahre nach Beendigung derselben, in Verbindung mit Freunden und Fachgenossen, die Herausgabe eines auf das alte begründeten neuen Handwörterbuchs. An diesem Buche hat er bis zu seinem Tode mit eiserner Beharrlichkeit gearbeitet. Leider ist es ihm nicht vergönnt gewesen, das monumentale Werk im Glanze der Vollendung zu schauen. Aber Freunde und Schüler haben es als ein theures Vermächtniss übernommen und werden ihre Ehre daran setzen, das klassische Buch im Geiste und zum Ruhme seines Begründers zu Ende zu führen.

Dass einem so wohlausgefüllten Leben auch die äusserliche Anerkennung nicht gefehlt habe, bedarf kaum der Erwähnung. Akademien und gelehrte Gesellschaften hatten es sich angelegen sein lassen, ihn auszuzeichnen. In dem engeren Vaterlande zumal, welches er adoptirt hatte, nahm Fehling eine in jeder Beziehung hervorragende Stellung ein. Dort war ihm in dankbarer Anerkennung seiner Verdienste schon frühzeitig der persönliche Adel beigelegt worden. In Fragen, deren Lösung die Bundesgenossenschaft der Chemie in Anspruch nahm, galt seine Autorität als unbestritten. Bei allen Missionen, in denen solche Fragen auf der Tagesordnung standen, begegnen wir Fehling als württembergischem Vertreter. In gleicher Eigenschaft erschien er auf allen Weltausstellungen; ohne Fehling wäre die chemische Jury unvollständig gewesen. Seit Jahren war er Mitglied der Commission für die Bearbeitung einer jeden neuen Auflage der *Pharmacopoea Germanica.* In dieser Eigenschaft pflegte er mehrfach kürzeren oder längeren Aufenthalt in Berlin zu nehmen, und bei einer solchen Gelegenheit, erst vor wenigen Jahren noch, waren wir so glücklich, ihn im Kreise unserer Gesellschaft zu begrüssen.

Der vorwaltende Zug in dem Charakter des Dahingeschiedenen war eine unbeirrbare Treue in der Erfüllung eingegangener Verpflichtungen. Fehling war der Wenigen Einer, die mehr halten, als sie versprechen. Daher aber auch ein langes, sorgfältiges Abwägen, ehe eine neue Verbindlichkeit übernommen wurde. Erst jüngst noch hat dieser eigenthümliche Charakterzug unserem Vereine gegenüber rührenden Ausdruck gefunden. In der letzten Generalversammlung war bei der Wahl eines Vicepräsidenten Fehling's Name aus der Urne hervorgegangen. Als ihm das Secretariat von dem Wahlergebnisse Mittheilung machte, erfolgte umgehend Ablehnung der Ehre; der Zustand seiner Gesundheit, schrieb er, gestatte ihm nicht, eine den Interessen der Gesellschaft erspriessliche Wirksamkeit zu üben, und erst, nachdem wir ihn versichert hatten, dass das ihm angetragene Ehrenamt keinerlei geschäftliche Anforderung mit sich bringe, liess er sich bewegen, unseren Wünschen gerecht zu werden.

Und diese Pflichttreue, welche dem geschäftlichen Verkehre mit Fehling eine so wohlthuende Sicherheit lieh, wurde, wenn sich engere Beziehungen zwischen ihm und Anderen gestaltet hatten, zur Quelle dauernder und hingebender Freundschaft. Wohl musste, wer sich seiner Freundschaft rühmen durfte, darauf gefasst sein, dass ihm gelegentlich mit einer Gradheit, die an Rücksichtslosigkeit streifte, der Spiegel vorgehalten wurde, aber Jeder wusste, dass der aufrichtige Mann gegen Keinen grössere Strenge übte, als gegen sich selber, und dass solche freimüthige Kundgebungen, weit davon entfernt Ausdruck irgend welcher Ueberhebung zu sein, lediglich der Ueberzeugung entsprangen, dass mit der nackten Wahrheit dem Freunde am besten gedient sei.

Durch das Hinscheiden eines solchen Mannes ist eine Lücke entstanden, welche von Schülern und Freunden, welche von den Pflegern der Wissenschaft auf das schmerzlichste empfunden werden wird. Von Fehling gelten die Worte, in denen Horaz den Tod des *Quinctilius Varus* betrauert:

Multis ille bonis flebilis occidit.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Prof. Dr. H. Kiliani aus München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Carl Max Nendtvich, Budapest;
Maurice de Lacre, Vilvorde;
Hans Cornelius, Friedrich Schmidt, München;
Chas. L. Reese, Heidelberg;
Max Koppe, Berlin;
Rafael C. Casanova, Braunschweig;
Joachim Wiernik, Zürich;
Moritz Kickelhayn, Fr. Collischonn, Max Löwy, A. Schulte im Hofe, G. Gadebusch, Joseph Kamner, Paul Küttner, Paul Linke, Freiburg i./Br.;
Georg Petschow, Edwin Hinze, Halle a./S.;
Louis Fischer, Hans Held, Ed. Ehrmann, Jakob Krauss, Joseph Lusteck, München;
E. A. v. Schweinitz, Dr. phil. Bein, Berlin;
W. Mansfeld, Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

C. Denner, M. Wernecke, Apotheker, Assistenten d. pharm. chem. Instituts Marburg (durch E. Schmidt und H. Meyer);
Director Ferd. Korn, Taikoo in Hongkong (durch Ferd. Tiemann und J. F. Holtz);
Rich. Bonz, Zürich, Laboratorium d. Polytechnikums (durch A. Hantzsch und Fred. P. Treadwell);
M. M. Kaeuffer, pharmacien à Liége, Gillet, pharmacien, rue de la Station à Aubel (Liége) (durch L. Crismer und L. de Coninck);

Georg G. Henderson, Wilh. Pfitzinger, Leipzig, Liebigstr. 18 (durch E. Beckmann und Th. Bellmann);

cand. chem. Max A. Siegfried, Leipzig, Liebigstr. 18 (durch E. Beckmann und Th. Bellmann);

Dr. R. W. Bauer, Assist. des agricult. chem. Labor. Göttingen (durch B. Tollens und Th. Pfeiffer);

Dr. Fölsing, Mülhausen i/E., Wannestr. 26 (durch E. Nölting und W. Schweitzer);

B. Fencl, V. Fencl, Lehramtscandidaten der Chemie, Wien, Gaudenzdorf, Lainzerstr. 13 (durch A. Ladenburg und W. Laun).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. IX, No. 9.
144. Annali di chimica medico-farmaceutica e die farmacologia. 1885, No. 6.
507. Remsen, Ira. An introduction to the study of the compounds of carbon; or, organic chemistry. Boston 1885.
1771. Knorr, Ludwig. Ueber die Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Ringen durch die Einwirkung von Amin- und Hydrazinbasen auf Acetessigester und seine Derivate. Habil.-Schr. Erlangen 1885.
1772. Keller, Paul, Ueber einige Derivate des Kyanmethins. Inaug.-Diss. Leipzig 1885.
1773. Müller, Adolf. Ueber einige Isonitrososäuren. Inaugur.-Dissert. Zürich 1885.
1774. Flückiger, F. A. Der pharmaceutische Unterricht.
1775. Wulf, Paul. Beiträge zur Kenntniss der fractionirten Destillation. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1776. Bolton, Carrington H. A catalogue of chemical periodicals.
1777. Knyrim, Max. Beiträge zur Kenntniss der α-Naphtol-β-monosulfosäure. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1885.
1778. Gebhardt, Willibald. Ueber substituirte Amide der Kohlensäure und Thiokohlensäure. Ein Beitrag zur Kenntniss der secundären Amine. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

361. A. W. Hofmann: Ueber das pentamethylirte Amidobenzol.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DLXXXXVI.]
(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer schon vor mehr als zehn Jahren der Gesellschaft mitgetheilten Abhandlung[1]) habe ich eine Methode kennen gelehrt, aromatische Monamine im Benzolkern zu alkyliren, welche seitdem mit geringen Modificationen vielfach angewendet worden ist. Ausgangspunkt für diese Methode war die Beobachtung, dass die Einwirkung der Wärme auf die Salze ein- oder mehrfach ausserhalb des Benzolkerns alkylirter Monamine eine Wanderung der Alkylgruppe in den Kern bedingt, so dass aus secundären, tertiären und selbst quartären Verbindungen wieder primäre Monamine gebildet werden. Salzsaures Methylanilin z. B.: auf 300^0 erhitzt, verwandelte sich in salzsaures Toluidin. Ein gleiches Ergebniss wurde erzielt, als salzsaures Anilin und Methylalkohol einer hohen Temperatur unterworfen wurde. Dass sich mit Hülfe dieses Verfahrens zahlreiche höher gegliederte Amine würden erhalten lassen, konnte nicht zweifelhaft sein, in der That hatte ich auch damals schon unter den Producten der Einwirkung der Wärme auf ein Salz des trimethylirten Phenylammoniums eine hochsiedende, krystallisirte, primäre Base beobachtet, welche ich der Analyse nach als ein pentamethylirtes Amidobenzol ansprechen musste.

Leider war die Menge der bei diesen Versuchen gewonnenen Substanz zu gering, um eine eingehendere Untersuchung derselben vorzunehmen, so dass ich später nur noch ganz vorübergehend auf dieselbe zurückkommen konnte[2]).

Die damals im Kleinen studirte Kernalkylirung der aromatischen Monamine ist seitdem Grundlage eines nicht unwichtigen fabrikatorischen Verfahrens geworden, welches Dr. Martius in die Anilinfarbenindustrie eingeführt hat. Man geht bei diesem Processe, bei dessen Verwerthung es sich zumal um die Darstellung von Cumidinen handelt, nicht von dem Anilin selber, sondern von den Xylidinen aus. Der Gedanke lag nahe, dass man bei der Untersuchung der Nebenproducte dieser Fabrikation gleichfalls auf das pentamethylirte Amidobenzol stossen werde. Im Sinne dieser Auffassung hab' ich denn auch diese Nebenproducte, welche mir Freund Martius in reichlicher Menge zur Verfügung gestellt hat, wiederholt zum Gegenstande eingehender Versuche gemacht. Früchte dieser Versuche sind das kry-

---

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 720.
[2]) Hofmann, diese Berichte VIII, 61.

stallisirte Cumidin[1]) und noch neuerdings ein tetramethylirtes Amidobenzol[2]) gewesen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den gesuchten Körper in diesen Producten aufzufinden. Indessen wurde bei diesen Versuchen beobachtet, dass sich die pentamethylirte Verbindung ganz regelmässig, obwohl nicht in grosser Menge, bei der Einwirkung der Wärme auf das Dimethylderivat des starren Cumidins erzeugt:

$$C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2 . HI = C_6(CH_3)_5NH_2 . HI.$$

Das pentamethylirte Amidobenzol beansprucht in Folge seiner besonderen Zusammensetzung ein specielles Interesse. Wie das Anilin, das Amidobenzol, existirt die pentamethylirte Verbindung nur in einer einzigen Modification. Ich habe mich daher die Mühe nicht verdriessen lassen, den schwer zu beschaffenden Körper in hinreichender Menge darzustellen, um wenigstens einige der wichtigeren Abkömmlinge desselben studiren zu können. Zur Darstellung der pentamethylirten Base wird das Cumidin (1 Gew.-Thl.) am Rückflusskühler allmählich mit Jodmethyl (2 Gew.-Thle.) versetzt und die Mischung bis zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser lösen sich Methyl- nnd Dimethylcumidin sowie unverwandeltes Cumidin in der Form von Jodhydraten und werden mit Alkali ausgeschieden. Das Gemenge der zwischen 220° und 230° siedenden Basen wird alsdann nochmals mit Jodmethyl (etwa zu gleichen Theilen) gemischt und in geschlossenen Röhren 8 Stunden lang auf 240—250° erhitzt. Das Digestionsproduct, eine dunkel gefärbte, krystallinische Masse, welche sich bei guten Operationen aus den Röhren herausziehen lässt, enthält neben harzigen Substanzen sowie erheblichen Mengen von Kohlenwasserstoffen (vorzugsweise Hexamethylbenzol), das pentamethylirte Amidobenzol mit anderen Basen in der Form von Jodhydraten. Dasselbe wird zunächst mit Wasserdampf behandelt, welcher die Kohlenwasserstoffe übertreibt, alsdann filtrirt und mit Natronlauge übersättigt, um die Basen in Freiheit zu setzen. Es scheidet sich eine Krystallmasse aus, die noch viel Oel enthält. Durch Waschen mit etwas Alkohol enthaltendem Wasser kann die grössere Menge des Oeles entfernt werden, die letzten Antheile lässt man von Papier einsaugen. Löst man die noch immer gefärbten Krystalle nunmehr in Salzsäure und fällt mit Natronlauge, so erhält man eine starre Base, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das reine pentamethylirte Amidobenzol darstellt. Das als Nebenproduct auftretende Oel besteht zum grossen Theil aus Dimethylcumidin, enthält aber auch noch primäre Basen (tetra- und pentamethylirtes Amidobenzol); es wird mit Jodmethyl weiter auf die pentamethylirte Base verarbeitet.

[1]) Hofmann, diese Berichte XV, 2895.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVII, 1912.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man bei der Darstellung des pentamethylirten Amidobenzols aus ökonomischen Gründen das Dimethylcumidin auch durch Digestion von salzsaurem Cumidin mit Methylalkohol bereiten kann. Die dimethylirte Base wird dann weiter mit Jodmethyl behandelt. Versuche, die pentamethylirte Base vom Tetramethylamidobenzol ausgehend zu gewinnen, haben keine besonders günstigen Ergebnisse geliefert. Man erhält gleichfalls die pentamethylirte Base, aber schon in Folge der ungleich schwierigeren Zugänglichkeit des Tetramethylamidobenzols bietet dieses Verfahren natürlich keinen Vortheil.

Das reine pentamethylirte Amidobenzol krystallisirt in grossen, oft wohl ausgebildeten, farblosen Nadeln, welche auf Wasser schwimmen und den Schmelzpunkt 151—152° besitzen. Die Base siedet ohne jede Spur von Zersetzung bei 277—278°. Das neue Amin ist unlöslich in Wasser, selbst in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Formel

$$C_6(CH_3)_5NH_2 = C_{11}H_{17}N$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	80.98	80.94
H_{17}	17	10.43	10.88
N	14	8.59	—
	163	100.00.	

Zur Feststellung der Zusammensetzung ist überdies das salzsaure Salz und das Platinsalz analysirt worden.

Chlorwasserstoffsaures Salz. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und, wie die Chlorhydrate der meisten aromatischen Amine, sehr schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Zweigartig gruppirte, lange, dünne Nadeln.

Die Formel

$$C_6(CH_3)_5NH_2 . HCl$$

verlangt 17.79 pCt. Chlor; in dem bei 100° getrockneten Salze wurden 17.95 pCt. gefunden.

Platinsalz. Langsam auskrystallisirt, schwer lösliche, rhombische Täfelchen; schnell ausgeschieden, büschelförmig gruppirte Blättchen. Das bei 100° getrocknete Salz enthält:

$$[C_6(CH_3)_5NH_2 . HCl]_2PtCl_4 = C_{22}H_{36}N_2PtCl_6.$$

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{22}	264	35.89	35.99	—	—
H_{36}	36	4.89	5.05	—	—
N_2	28	3.81	—	—	—
Pt	194.6	26.45	—	26.56	26.46
Cl_6	213	28.96	—	—	—
	735.6	100.00.			

Das *salpetersaure Salz* ist schwer löslich und krystallisirt in Nadeln; noch schwerer löslich sind das *Sulfat* und *Oxalat*, welche beide kleine Schuppen bilden. Das *Acetat* ist sehr löslich, die Lösung desselben wird durch Oxalsäure gefällt.

Die pentamethylirte Base liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid keine Farbenreaction; hat man derselben aber zuvor etwas Anilin beigefügt, so entsteht, wie ich bereits früher angegeben habe [1]), ein dem Rosanilin analoger rother Farbstoff.

Acetylverbindung des pentamethylirten Amidobenzols. Sie wird leicht durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Alkohol schiesst sie in schönen bei 213° schmelzenden Nadeln an.

In der Amidgruppe methylirte pentamethylirte Amidobenzole. Durch Behandlung der Base mit Jodmethyl im Einschlussrohr bei 100° wurde als Jodhydrat leicht ein monomethylirtes Derivat erhalten. Mit Alkali in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es Krystallschuppen dar, welche den constant bleibenden Schmelzpunkt 60—61° zeigen. Es bildet ein in schönen Nadeln krystallisirendes Platinsalz. Die Formel

$$2[C_6(CH_3)_5NHCH_3 . HCl]PtCl_4$$

verlangt 25.48 pCt. Platin, gefunden wurden 25.48 pCt.

Wird das pentamethylirte Amidobenzol in Gegenwart von Alkali mit Jodmethyl am Rückflusskühler digerirt, so erhält man die dimethylirte Base, welche der monomethylirten in jeder Beziehung gleicht; nur der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger, nämlich bei 53—54°, gefunden. Sie bildet auch ein ganz ähnliches Platinsalz, in welchem 24.64 pCt. Platin gefunden wurden. Die Formel

$$2[C_6(CH_3)_5N(CH_3)_2 . HCl]PtCl_4$$

verlangt 24.58 pCt.

Alle Versuche, die dimethylirte Pentamethylbase mit einem weiteren Molecul Jodmethyl zu vereinigen, sind fehlgeschlagen. Selbst bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—170° findet keine Einwirkung statt. Es sei bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerkt, dass auch die dimethylirte Tetramethylbase eine ähnliche Abneigung zeigt, sich mit Jodmethyl zu einer Ammoniumbase zu vereinigen.

Isonitril des pentamethylirten Amidobenzols. Die Base wurde in alkoholischem Natronhydrat gelöst und nach dem Zusatz von Chloroform eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt. Der penetrante Geruch des Isonitrils liess die pentamethylirte Verbindung alsbald als primäre Base erkennen. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Aether ausgeschüttelt

[1]) Hofmann, diese Berichte VIII, 61.

und die ätherische Lösung von unverändert gebliebener Base mit verdünnter Schwefelsäure befreit. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb das Isonitril als schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem die Substanz leicht löslich ist, werden farblose Krystalle erhalten, welche bei 127—28° schmelzen. Der Geruch der Verbindung, obschon noch immer unerquicklich genug, ist der geringeren Flüchtigkeit der Substanz wegen gleichwohl lange nicht so bewältigend, wie der der Isonitrile in den niederen Reihen. Der Körper, durch Abstammung und Umbildung hinreichend als

$$C_6(CH_3)_5NC$$

charakterisirt, ist nicht analysirt worden.

Nitril des pentamethylirten Amidobenzols. Wird das Isonitril nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt unter lebhafter Wärmeentwickelung eine Umsetzung. Bei einigermaassen erheblichen Mengen kann die Temperatur um mehr als 100° steigen. In wenigen Augenblicken ist das Isonitril seiner ganzen Masse nach in das isomere Nitril verwandelt, welches nunmehr bei gesteigerter Temperatur überdestillirt und in der Vorlage alsbald erstarrt. Das Nitril ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, obwohl minder leicht als das Isonitril, und in Aether. Aus Alkohol wird es in grossen, schönen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 168° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 290—92°. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_6(CH_3)_5CN = C_{12}H_{15}N$$

Die Theorie verlangt 8.09 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 7.88 pCt.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Beständigkeit dieses Nitrils. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe in das Amid oder die Säure überzuführen. Die Umbildung zu Amid, welche sich in den niederen Reihen so leicht durch Auflösen des Nitrils in Schwefelsäure bewerkstelligen lässt, ist bei diesem Körper ohne Erfolg versucht worden. Eine Lösung desselben in Schwefelsäure kann Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und selbst längere Zeit auf 100° erhitzt werden, ohne dass man eine Einwirkung beobachtet. Beim Erhitzen unter Druck auf 180° mit concentrirter Salzsäure oder einer Lösung von Salzsäuregas in Alkohol erleidet das Nitril keine Veränderung. Geht man bei Anwendung von concentrirter Salzsäure bis zu einer Temperatur von 230—250°, so wird schon ein erheblicher Theil verkohlt. Erhitzt man mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf 220—230°, so entsteht neben Ammoniak ein in heissem Alkohol löslicher und beim Erkalten krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher bei 52—53° schmilzt. Derselbe ist nicht analysirt worden. Man kann aber wohl nicht bezweifeln, dass hier das

Pentamethylbenzol vorliegt, dessen Schmelzpunkt von Friedel und Crafts[1]) zu 53° angegeben worden ist.

$$C_6(CH_3)_5CN + 2H_2O = C_6(CH_3)_5H + CO_2 + NH_3.$$

Ueberdies hab' ich bei dem Nitril des Tetramethylamidobenzols ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet.[2]) Dieses Nitril liess sich auch nicht in Amid und Säure verwandeln, lieferte aber bei der Einwirkung von Salzsäure bei hoher Temperatur unter Ammoniakabspaltung und Kohlensäureentwickelung ein tetramethylirtes Benzol, welches durch die Analyse identificirt wurde.

Da die gewöhnlichen Hülfsmittel für Ueberführung des Nitrils in Amide und Säuren nicht den erwünschten Erfolg hatten, so habe ich einige erst in letzter Zeit aufgefundene Umbildungsmethoden zu verwerthen gesucht. Von Radziszewski[3]) ist jüngst die interessante Beobachtung gemacht worden, dass sich die Nitrile unter dem Einflusse des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von Alkali in Amide verwandeln. Auch dieses Verfahren versagte bei dem hier vorliegenden Nitril, während der Versuch mit Benzonitril unter denselben Bedingungen vortrefflich gelang. Versuche, nach der von Tiemann[4]) aufgefundenen Methode, das Nitril durch Einwirkung von Hydroxylamin in ein Amidoxim überzuführen, sind ebenfalls fehlgeschlagen.

Pentamethylirtes Phenol. Zur Darstellung dieses Körpers wurde das schwefelsaure Salz der Base (3 Gew.-Thle.) mit einer Lösung von Kaliumnitrit (1 Gew.-Thl.) übergossen und alsdann in einer Kältemischung bis zur Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bald schied sich unter Gasentwickelung ein weisses Pulver aus, welches man abfiltrirte und nach der Destillation im Wasserdampfstrome aus Alkohol umkrystallisirte. So wurden feine, weisse Nadeln von charakteristischem Phenolgeruch erhalten, welche bei 125° schmelzen und bei 267° sieden. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der theoretischen. Mit Eisenchlorid zeigt dieses Phenol keinerlei Färbung. Bemerkenswerth ist die geringe Löslichkeit dieses Körpers in Alkalien. Kalte Natronlauge scheint fast ohne Wirkung. Beim Erwärmen erfolgt aber dann die Lösung. Einmal gelöst, scheidet sich das Phenol erst auf Zusatz einer Säure wieder aus. Das Phenol verbrennt nur schwierig, die Analyse musste im Sauerstoffstrome ausgeführt werden. Der Formel

$$C_6(CH_3)_5OH = C_{11}H_{16}O$$

entsprechen folgende Werthe:

---

[1]) Friedel und Crafts, Ann. Chem. phys. (VI) I, 472.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVII, 1915.

[3]) Radziszewski, diese Berichte XVIII, 355.

[4]) Tiemann, diese Berichte XVII, 126.

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	80.48	80.84
H_{16}	16	9.76	9.83
O	16	9.76	—
	164	100.00.	

Methyläther des pentamethylirten Phenols. Derselbe wird leicht gewonnen, wenn man Methyljodid in methylalkoholischer Lösung auf das Phenol (1 Mol.) in Gegenwart von Kalihydrat (1 Mol.) im Rohr bei 120° einwirken lässt. Aus dem Reactionsproducte wird der Ueberschuss von Alkohol und Methyljodid verdampft; auf Wasserzusatz fällt alsdann der Aether als Oel aus, welches schnell erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem derselbe leicht löslich ist, werden schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkte 63—64° erhalten. Die Formel

$$C_6(CH_3)_5OCH_3 = C_{12}H_{18}O$$

verlangt:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	80.90	80.77
H_{18}	18	10.11	10.35
O	16	8.99	—
	178	100.00.	

Senföl des pentamethylirten Amidobenzols. Es ist schon früher darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Monamine mit mehrfach methylirtem Benzolkern bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs vorwiegend Senföl liefern, während die Bildung von Dialkylsulfoharnstoff mehr und mehr zurücktritt. Dies ist auch bei dem pentamethylirten Monamin der Fall. Erhitzt man die Base (ohne Zusatz von Alkali) mit Schwefelkohlenstoff, bis sich nur noch sehr wenig Schwefelwasserstoff entwickelt — was immerhin mehrere Tage erfordert —, so hinterbleibt schliesslich eine krystallinische Masse, welche eine Mischung von Senföl und Sulfoharnstoff ist. Durch Destillation mit Wasserdampf geht ersteres als farbloses, nur noch sehr schwach senfölartig riechendes Oel über, welches schnell erstarrt. Aus siedendem Alkohol werden Nadeln erhalten, welche bei 86° schmelzen. Die Formel

$$C_6(CH_3)_5NCS$$

wurde durch eine Schwefelbestimmung bestätigt. Obiger Formel entsprechen 15.60 pCt. Schwefel; gefunden wurden 15.87 pCt.

Mit alkoholischem Ammoniak digerirt, verwandelt sich das Senföl in den aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Monoalkylsulfoharnstoff,

$$CS<\begin{matrix}N[C_6(CH_3)_5]H\\NH_2\end{matrix},$$

welcher bei 224° schmilzt. Er ist nicht analysirt worden. Der

Dialkylsulfoharnstoff, welcher bei der vorher beschriebenen Operation als Rückstand bleibt, ist in Alkohol sehr schwer löslich. In Eisessig löst er sich leichter; er krystallisirt aus demselben in weissen Nadeln, welche bei 252⁰ schmelzen. Die Formel

$$CS \begin{matrix} \diagup N[C_6(CH_3)_5]H \\ \diagdown N[C_6(CH_3)_5]H \end{matrix}$$

erheischt 8.7 pCt. Schwefel; gefunden wurden 9.29 pCt.

Bei Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist mir von den HHrn. Dr. J. Frentzel und Dr. S. Ruhemann sehr dankenswerthe Hülfe geleistet worden.

---

362. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung der Wärme auf Acetyl- und Carbonylpyrrol.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit[1]) wurde gezeigt, dass das Acetylpyrrol sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf ca. 300⁰ in Pyrrylendimethyldiketon verwandelt. Zur Erklärung dieses Vorganges wurde schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass sich vielleicht, bei der hohen Temperatur, das Acetylpyrrol erst in Pyrrylmethylketon verwandle und dieses dann durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in Dipseudoacetylpyrrol übergeführt werde.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Acetylpyrrol für sich erhitzt und haben gefunden, dass es dabei wirklich die erwähnte Umbildung erleidet.

Beim Erhitzen des Acetylpyrrols in Röhren über 300⁰ wird dasselbe zum grössten Theil verkohlt, und es bilden sich dabei Ammoniak, kohlensaures Ammon und wahrscheinlich kleine Mengen von Pyrrol. Damit die Reaction im gewünschten Sinne erfolge, darf man die Temperatur von 300⁰ nicht überschreiten. Wir haben 5 g Acetylpyrrol, das keine Spur Pyrrylmethylketon enthielt, in geschlossenen Röhren auf 250—280⁰ erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren macht sich ein ganz kleiner Druck bemerkbar und der Inhalt derselben besteht aus einer braunen Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Es

---

[1]) Ciamician und Silber, diese Berichte XVIII, 881.

geht unangegriffenes Acetylpyrrol über und die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit, in welcher kleine Mengen einer schwarzen, harzartigen Substanz suspendirt sind, wird filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so einen festen Körper, welcher einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt, sich als reines Pyrrylmethylketon erwies.

Wir hofften, nach diesen Erfahrungen, durch Erhitzen von Acetylpyrrol mit verschiedenen organischen Säureanhydriden zu gemischten Pyrrylendiketonen zu gelangen, und versuchten durch Anwendung von Benzoësäureanhydrid die Verbindung $C_4H_2\left[\begin{matrix}COCH_3\\COC_6H_5\end{matrix}\right]NH$ darzustellen. Die Reaction verläuft jedoch durchaus nicht in der erwarteten Weise. Beim Erhitzen eines Gemenges von Acetylpyrrol und Benzoësäureanhydrid auf 280—300° erhält man nur kleine Mengen von Pyrrylmethylketon, erhöht man die Temperatur bis über 320°, so verkohlt die Masse fast vollständig und es lassen sich daraus nur Spuren von Benzamid gewinnen. Bei dieser Gelegenheit haben wir gefunden, dass der letztgenannte Körper um zwei Grade höher schmilzt, als bis jetzt beobachtet wurde.[1]) Reines Benzamid verflüssigt sich nämlich bei 130°; es giebt mit Silbernitrat und Ammoniak eine Silberverbindung in Form eines weissen Niederschlags, was, wie wir glauben, bis jetzt noch nicht angegeben wurde.

Die leichte Umwandlung des Acetylpyrrols in Pyrrylmethylketon gab uns Veranlassung, auch das von uns vor Kurzem dargestellte Carbonylpyrrol[2]) in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Die Reaction gewinnt in diesem Falle an Interesse, weil dieser Körper bei höherer Temperatur zwei verschiedene, isomere Verbindungen liefert, von welchen die eine das von uns schon beschriebene Dipyrrylketon[3]) ist, die andere aber ein Zwischenproduct von der Formel C_4H_4N---CO---C_4H_3NH darstellt, welches wir Pyrroylpyrrol nennen werden, da es das Radical der Carbopyrrolsäure enthält, welches »Pyrroyl« genannt wurde.[4])

Man erhitzt das Carbonylpyrrol (5 g) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 250°. Der schwarze, flüssige Röhreninhalt wird hierauf mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das unverändert gebliebene Carbonylpyrrol übergeht, welches ohne weitere Reinigung zu einer zweiten Operation wieder verwendet werden kann. Die zurückbleibende, gelbe Lösung wird noch heiss filtrirt, um sie von harzartigen Substanzen zu befreien, und der unlösliche, schwarze Rückstand wieder-

[1]) Diese Berichte X, 1785.

[2]) Diese Berichte XVIII, 415 und 419.

[3]) Diese Berichte XVIII, 415 und 419.

[4]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVII, 2944.

holt mit heissem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate trüben sich beim Erkalten und setzen kleine, stark gefärbte Nadeln ab, welche der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein Oel zurück, welches bald zu einer braun gefärbten Krystallmasse erstarrt. Das auf diese Weise gewonnene Rohproduct (5 g aus 20 g Carbonylpyrrol) wird erst aus verdünntem Weingeist, dann aus siedendem Benzol wiederholt umkrystallisirt. Es gelingt auf diese Weise, einen in kleinen, weissen Nadeln anschiessenden Körper zu isoliren, welcher bei 160° schmilzt und alle Eigenschaften des Dipyrrylketons besitzt.

Wir haben bei dieser Gelegenheit durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung von Dipyrrylketon grössere, wohlausgebildete Krystalle dieser Verbindung erhalten können, welche von Hrn. G. La Valle krystallographisch untersucht wurden.

Krystallform des Dipyrrylketons:

Krystallsystem: trimetrisch.

Constanten: a : b : c = 2.53109 : 1 : 2.90144.

Beobachtete Formen und Combinationen: (110) (101) (102).

Fig. 1.

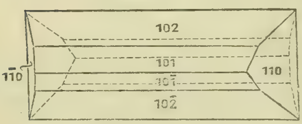
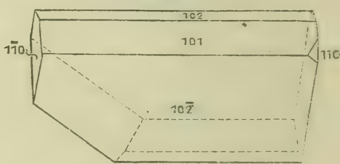


Fig. 2.



Winkel	Gemessene Grenzwerthe	Mittel	Berechnet	n
101 : 10$\bar{1}$	82° 4′ — 82° 23′	82° 12′	*	3
110 : $\bar{1}$10	—	43° 7′	*	2
110 : 101	73° 5′ — 74° 36′	73° 51′	73° 55′ 30″	4
110 : 102	79° 21′ — 79° 31′	79° 25′	79° 28′ 18″	3
102 : 101	18° 53′ — 19° 17′	19° 3′	19° 9′ 21″	6

Spitze Bisectrix normal zu (100).

Ebene der optischen Achsen parallel zu (100).

Die Krystalle hatten meistens das Aussehen wie in Fig. 1 und waren nach der y-Achse verlängert, seltener waren sie, wie in Fig. 2, tafelförmig entwickelt durch das Vorwalten der Fläche (10$\bar{2}$).

Das Dipyrrylketon hat auch in krystallographischer Hinsicht manche Aehnlichkeit mit dem Pyrrylmethylketon, das dem monoklinen Systeme angehört, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Pyrrylmethylketon $CO<\begin{smallmatrix}C_4H_3NH\\CH_3\end{smallmatrix}$	Dipyrrylketon $CO<\begin{smallmatrix}C_4H_3NH\\C_4H_3NH\end{smallmatrix}$
a : b : c = 2.91833 : 1 : 3.01735	a : b : c = 2.53109 : 1 : 2.90144
$100:001 = 79^0\,41'$	$101:10\bar{1} = 82^0\,12'$
$111:\begin{cases}001 = 69^0\,18'\,34''\\100 = 68^0\,48'\end{cases}$	$110:\begin{cases}101\\10\bar{1}\end{cases} = 73^0\,55'\,30''$
$111:\bar{1}1\bar{1} = 55^0\,30'$	$110:\bar{1}10 = 43^0\,7'$

Es muss noch hervorgehoben werden, dass das Dipyrrylketon dagegen gar keine krystallographische Analogie mit dem Carbonylpyrrol aufweist.

Die Mutterlaugen, welche bei der Reinigung des Dipyrrylketons abfallen, enthalten einen anderen, in Benzol löslicheren Körper, welcher vom ersteren leicht durch Umkrystallisiren aus Petroläther getrennt werden kann. Die Benzollösungen werden zu diesem Zwecke zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heissem Petroleumäther behandelt. Das Dipyrrylketon bleibt fast vollständig zurück, während der neue Körper leicht aufgenommen wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther wird derselbe leicht analysenrein erhalten. Er scheidet sich aus den heissen Lösungen beim Erkalten in Form von weissen, seidenglänzenden Blättchen aus, welche bei 62—63^0 schmelzen.

Die Analyse ergab:

	In 100 Theilen: Gefunden	Berechnet für C_4H_4N—CO—C_4H_3NH
C	67.22	67.50 pCt.
H	5.31	5.00 »

Dieser Körper ist das Pyrroylpyrrol. Er hat, wie man sieht, dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das Carbonylpyrrol, unterscheidet sich jedoch von diesem schon durch sein äusseres Aussehen, denn während das Carbonylpyrrol stets in grossen, monoklinen, farblosen, glasglänzenden Rhomboedern auftritt, krystallisirt das Pyrroylpyrrol immer in feinen, weissen, seidenglänzenden Blättchen. Ausserdem ist letztgenannter Körper im Gegensatze zum Carbonylpyrrol mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und bildet mit Silbernitrat und Ammoniak einen gelben Niederschlag, welcher wahrscheinlich die Silberverbindung der Formel $CO<\begin{smallmatrix}NC_4H_4\\C_4H_3NAg\end{smallmatrix}$ darstellt, während das Carbonylpyrrol die ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt.

Die drei isomeren Verbindungen, von welchen bis jetzt die Rede war (Carbonylpyrrol, Pyrroylpyrrol und Dipyrrylketon), unterscheiden sich noch besonders von einander durch ihr Verhalten gegen siedende Kalilauge. Das Dipyrrylketon wird nicht angegriffen, das Carbonylpyrrol zerfällt glatt in Kohlensäure und Pyrrol, und das Pyrroylpyrrol wird in Pyrrol und α-Carbopyrrolsäure gespalten. Letztere wurde durch Ueberführung in den bei 73° schmelzenden Methyläther als solche sicher erkannt.[1])

Aus der vorliegenden Arbeit geht somit hervor, dass solche Pyrrolabkömmlinge, die an Stelle des Imidwasserstoffs ein Säureradical enthalten, sich durch die Einwirkung der Wärme in stabilere Verbindungen umsetzen, in welchen diese Radicale an Kohlenstoff gebunden sind. Es entstehen auf diese Weise ketonartige Verbindungen.

Das Acetylpyrrol verwandelt sich in Pyrrylmethylketon und aus dem Carbonylpyrrol gehen zwei isomere Verbindungen hervor, welche die zwei Phasen dieser Umbildung bezeichnen.

Aus $C_4H_4N.CO.CH_3$ wird $\begin{matrix} C_4H_3NH \\ | \\ CO.CH_3 \end{matrix}$; aus $CO<\begin{matrix} NC_4H_4 \\ NC_4H_4 \end{matrix}$ entsteht $C_4H_4N.CO.C_4H_3NH$ und $CO<\begin{matrix} C_4H_3NH \\ C_4H_3NH \end{matrix}$.

Das Pyrroylpyrrol ist ein Pyrrolabkömmling, welcher an Stelle des Imidwasserstoffs das Radical der Carbopyrrolsäure enthält.

Rom, Istituto Chimico, 20. Juni 1885.

---

363. Julius Thomsen: Zur Constitution des Thiophens.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Vor etwa fünf Jahren habe ich aus meinen thermochemischen Arbeiten mit Benzol den Schluss gezogen, dass das Benzol keine doppelten Bindungen enthalte, und dass die 6 Kohlenstoffatome desselben durch 9 einfache Bindungen verknüpft seien (diese Berichte XIII, 1808 ff). Spätere Untersuchungen über andere aromatische Verbindungen, wie Toluol, Mesitylen, Anisol, Anilin, Phenol und Phenylchlorid, deren Einzelheiten ich in dem jetzt unter der Presse sich befindenden vierten Bande meiner »Thermochemischen Untersuchungen«

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1152.

beschreiben werde, bestätigen im vollen Maasse die aus der Verbrennungswärme des Benzols abgeleitete Constitution desselben, d. h. die Gegenwart von 9 einfachen Bindungen im Molekül.

Aehnliche Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Thiophens, über welche ich auch in dem vierten Bande berichten werde, führen zu dem Schluss, dass Thiophen keine doppelten Bindungen enthält, sondern dass die vier Kohlenstoffatome des Thiophens durch fünf einfache Bindungen miteinander verknüpft sind. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass dasselbe wie das Benzol drei Di-Substitutionsproducte zeigen wird.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1885.

---

364. R. Nietzki und Th. Benckiser: Die Synthese von Benzolderivaten aus Kohlenoxyd und Kalium.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine kürzlich der Gesellschaft mitgetheilte Untersuchung[1]) gelangten wir, von Derivaten des Chinons ausgehend, zu einem Körper, welchen Gmelin zuerst aus den Nebenproducten der Kaliumbereitung darstellte, zur »Krokonsäure, $C_5H_2O_5$«.

Wir sprachen ferner die Vermuthung aus, dass die von Lerch aus dem Kohlenoxydkalium dargestellten und mit den Namen »Trihydrocarboxylsäure, Dihydrocarboxylsäure und Carboxylsäure« belegten Körper mit dem von uns beschriebenen Hexaoxybenzol, dem Tetraoxychinon und dem Dioxydichinoylbenzol identisch seien.

Eine Wiederholung der Lerch'schen Versuche hat diese Vermuthung bestätigt.

Erst vor Kurzem gelangten wir in den Besitz der Lerch'schen Originalarbeit[2]), welche weit ausführlichere Angaben, als die in Liebig's Annalen[3]) mitgetheilte enthielt, und waren dadurch in die Lage gesetzt, die grosse Ausdauer und Geschicklichkeit, welche dieser Chemiker bei der Behandluug des schwierigen Materials bewiesen hat, richtig zu würdigen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 4.

[2]) Wiener Akademieberichte (II), 25.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 124, 20.

Durch unsere Versuche können wir den experimentellen Theil der Lerch'schen Arbeit grösstentheils bestätigen, obwohl uns die inzwischen gefundenen Thatsachen zwingen, die betreffenden Körper von einem andern Gesichtspunkte aus zu betrachten!

Lerch benutzte als Ausgangsmaterial die bei der Kaliumbereitung sich bildende, bekannte schwarze Masse. Es ist uns nicht gelungen, dieses Product aus Kaliumfabriken fertig zu erhalten. Durch gütige Vermittlung des Hrn. Professor H. Roscoe erfuhren wir, dass in der Magnesium Metall Company zu Manchester, vielleicht der einzigen Fabrik, welche gegenwärtig Kalium darstellt, die Bildung dieses gefährlichen Nebenproductes jetzt gänzlich vermieden wird.

Es blieb uns daher nichts anderes übrig, als das Kohlenoxydkalium nach den Angaben von Liebig[1]) und Brodie[2]) direct aus Kalium und Kohlenoxyd darzustellen.

Wir operirten zu diesem Zweck in folgender Weise:

Das Kalium wurde in Quantitäten von etwa 5 g, nachdem es sorgfältig vom Petroleum befreit war, in ein kurzes, ziemlich weites Verbrennungsrohr gebracht, welches auf einer mit Sand gefüllten Rinne mittelst einfachen Bunsen'schen Brenners erhitzt werden konnte. Von einem Ende wird ein Strom von vollkommen getrocknetem und sauerstofffreiem Kohlenoxydgas zugeleitet, während sich am anderen Ende ein in Petroleum getauchtes Ableitungsrohr befindet.

Sobald das Kohlenoxydgas, welches aus einem Gasometer zunächst im langsamen Strom übergeleitet wird, die Luft aus den Apparaten verdrängt hat, erwärmt man das Kalium etwas über seinen Schmelzpunkt.

Die Einwirkung geht zu Anfang ziemlich träge von Statten und lässt sich auch durch stärkeres Erhitzen nicht beschleunigen. Nach einiger Zeit efflorescirt aus der Oberfläche des Metalls eine graue krystallinische Masse und mit diesem Moment wird das Gas lebhaft absorbirt.

Die erwähnte graue Masse saugt oftmals plötzlich das darunter befindliche, metallische Kalium auf, sie wird alsdann silberweiss, amalgamartig, und bildet glänzende, baumartige Krystalle. Mit dem Eintreten dieser Erscheinung verminderte sich meistens die Gasabsorption, und dieselbe wird erst wieder lebhafter, sobald der Metallglanz der Masse verschwunden ist.

Gegen Ende der Operation wird das Gas häufig so stark absorbirt, dass trotz schneller Zuleitung keine Blasen entweichen und durch die frei werdende Wärme das Verbrennungsrohr einige Male gesprengt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 11, 182.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 113, 358.

wurde. Sobald die Absorption aufhört, lässt man das Rohr im langsamen Gasstrom erkalten.

Die Gewichtszunahme, welche das Kalium erlitt, betrug durchschnittlich etwa 70 pCt. Es bestätigt dieses die Beobachtung von Brodie, dass für 1 Atom Kalium 1 Molekül Kohlenoxyd aufgenommen wird. Der Umstand jedoch, dass die Masse stets noch eingeschlossene Kaliumpartikelchen enthält, und dass ferner der Luftsauerstoff nicht absolut auszuschliessen ist, macht die quantitativen Resultate wenig zuverlässig.

Das Einwirkungsproduct bildet eine ziemlich feste, stellenweise hellgraue, an anderen Stellen rothbraune, grüne oder schwarze Masse, welche sich nicht besonders leicht aus dem Rohr entfernen lässt.

Da das Kohlenoxydkalium im Rufe grosser Gefährlichkeit steht, möchten wir einige, in dieser Richtung gemachte Erfahrungen mittheilen.

Das frisch bereitete Product ist, wenn es mit völlig trockenem Kohlenoxyd dargestellt wurde, weder explosiv noch überhaupt pyrophor, und man kann das erkaltete Rohr ohne Gefahr öffnen!

War das Gas unvollkommen getrocknet, so finden in der Masse beim Kratzen mit einem Draht locale Explosionen oder wohl auch ein, übrigens gefahrloses Erglühen und Verbrennen derselben statt.

Wirft man die Masse in Wasser, so erfolgt eine heftige Einwirkung, es werden Theile durch die starke Gasentwicklung an die Oberfläche geführt und verbrennen dort zum grossen Theil. Offenbar rührt diese Erscheinung von noch unangegriffenen Kaliumpartikelchen her.

Alkohol wirkt ruhig und langsam auf das Product ein.

Wir halten es deshalb für das Vortheilhafteste, nach beendeter Operation das Rohr an einem Ende zu verstopfen, mit Alkohol zu füllen und einige Stunden bei Seite zu stellen. Die Masse kann alsdann ohne jede Gefahr mit Wasser oder verdünntem Alkohol weiter behandelt werden.

So wenig das Operiren mit Kohlenoxydkalium, bei Einhaltung dieser Bestimmungen, gefährlich ist, möchten wir jedoch dringend vor dem Aufbewahren desselben warnen.

Beim Liegen an der Luft nimmt die Substanz unter noch nicht näher erkannten Bedingungen höchst explosive Eigenschaften an.

Kleine Stückchen, welche unbemerkt auf dem Boden liegen geblieben waren, explodirten beim Zertreten häufig mit grosser Heftigkeit, fast wie Jodstickstoff. Begreiflicher Weise haben wir die explosive Substanz nicht näher untersucht. Vielleicht entstehen hier unter dem Einflusse des aus dem vorhandenen Kalium und der Luftfeuchtigkeit entwickelten Wasserstoffs Derivate des Acetylens, denen ja häufig explosive Eigenschaften zukommen.

Eine nähere Untersuchung des Kohlenoxydkaliums hat die schon früher geäusserte Vermuthung, dass hier durch Einwirkung von 6 Molekülen Kohlenoxyd auf 6 Atome Kalium das Hexaoxybenzolkalium, $C_6O_6K_6$, entstehe, bestätigt.

Durch Behandeln der frisch bereiteten Masse mit verdünnter Salzsäure erhielten wir den von Lerch unter dem Namen »Trihydrocarboxylsäure« beschriebenen Körper, welcher sich in allen Eigenschaften mit dem von uns beschriebenen Hexaoxybenzol als identisch erwies.

Das Hexaoxybenzol ist übrigens auf obigem Wege nur schwierig von seinem ersten Oxydationsproduct, dem Tetraoxychinon, frei zu erhalten.

Es könnte nun hier der Einwand gemacht werden, dass das Hexaoxybenzol erst bei der Behandlung mit Salzsäure unter dem reducirenden Einflusse des stets vorhandenen Kaliums aus dem zuerst gebildeten Tetraoxychinon gebildet würde.

Die Bildung der Kaliumverbindung letzterer Substanz wäre nach der Gleichung $6\,CO + 4\,K = C_6(OK)_4O_2$ denkbar.

Um diese Frage zu entscheiden, trugen wir frisch bereitetes Kohlenoxydkalium in Essigsäureanhydrid ein. Dasselbe löste sich unter mässig heftiger Reaction zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser eine schwach bräunlich gefärbte Substanz ausschied. Durch Krystallisation aus heissem Eisessig konnten aus letzterer reichliche Mengen des durch seine Krystallform, durch seinen Essigsäuregehalt und durch seinen Schmelzpunkt (203°) charakteristischen Hexaacetylhexaoxybenzols erhalten werden.

Es unterliegt somit kaum einem Zweifel, dass das Hexaoxybenzolkalium das directe Einwirkungsproduct des Kaliums auf Kohlenoxyd ist.

Tetraoxychinon.

Behandelt man das Kohlenoxydkalium zunächst mit starkem und darauf mit verdünntem Alkohol, so geht zunächst freies, später kohlensaures Kali in Lösung, und es restirt ein dunkelgrünes Pulver, welches sich beim Liegen an der Luft schnell roth färbt.

Kocht man die noch grün gefärbte Substanz mit verdünnter Salzsäure, so geht sie mit bräunlich rother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheiden sich sternförmig gruppirte, stahlblau glänzende Nadeln und Blättchen aus, welche im durchfallenden Licht gelb, im reflectirten fast schwarz erscheinen.

Diese Substanz ist die von Lerch beschriebene Dihydrocarboxylsäure.

Wir stellten durch Oxydation des Hexaoxybenzols an der Luft, bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, ein Natriumsalz dar, welches

nach unseren Analysen die Zusammensetzung $C_6Na_2H_2O_6$ besitzt, und welches wir als secundäres Natriumsalz des Tetraoxychinons von der Constitution $C_6(NaO)_2(HO)_2O_2$ auffassen.

Kocht man dieses Salz mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten der entstandenen röthlich braunen Lösung das freie Tetraoxychinon in Form von blauschwarzen Krystallen ab. Dasselbe erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit der oben beschriebenen Dihydrocarboxylsäure von Lerch.

Das freie Tetraoxychinon ist, wie das Hexaoxybenzol, unschmelzbar. In Alkohol und heissem Wasser löst es sich mit grosser Leichtigkeit, in kaltem Wasser und in Aether ziemlich schwierig. Der Körper lässt sich auch, wie schon Lerch gezeigt hat, durch Oxydation einer wässrigen Hexaoxybenzollösung an der Luft erhalten.

Obwohl dem Tetraoxychinon nach den gegenwärtigen Anschauungen eine völlig symmetrische Structur zukommen muss, zeigen zwei seiner Hydroxyle ein völlig anderes Verhalten als die beiden anderen. Sie tauschen ihren Wasserstoff mit viel grösserer Leichtigkeit gegen Metalle aus, und das Tetraoxychinon ist deshalb eine starke, zweibasische Säure, welche Kohlensäure, und selbst Essigsäure aus ihren Salzen vertreibt, und beständige Salze nach dem Typus $C_6(OH)_2(OR')_2O_2$ bildet.

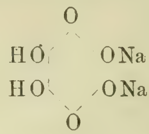
Hier stehen offenbar zwei Hydroxyle in ähnlicher Weise, wie es mit zwei Chloratomen des Chloranils der Fall ist, unter dem Einfluss der Chinongruppe, und diese verleiht ihnen, wie den Hydroxylen der Chloranilsäure, einen stark sauren Charakter. Offenbar entsprechen auch diese beiden Hydroxyle des Tetraoxychinons in ihrer Stellung denen der Chloranilsäure.

Die beiden anderen Hydroxyle des Tetraoxychinons verhalten sich wie diejenigen eines Phenols: sie werden nur durch kaustische Alkalien angegriffen. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Tetraoxychinons mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, welcher sich an der Luft schnell roth färbt. Das entstandene Kaliumsalz geht, wie weiter unten gezeigt, in das Dioxydichinoylkalium $C_6K_2O_6$ über. Offenbar entsteht zunächst die Verbindung $C_6(OK)_4O_2$, welche an der Luft in ähnlicher Weise wie das Hexaoxybenzolkalium unter Abspaltung von 2 Kaliumatomen oxydirt wird.

Der Umstand, dass die zweibasischen Tetraoxychinonsalze sich an der Luft nicht in obiger Weise oxydiren, scheint darauf hinzudeuten, dass die beiden leichter substituirbaren Hydroxyle sich nicht in der, zur Bildung einer neuen Chinongruppe geeigneten Stellung befinden.

Nach allen Analogien dürfte letztere Stellung die Parastellung sein, und da die Metastellung aus manchen Gründen unwahrscheinlich ist, lässt sich vermuthen, dass beide in der Orthostellung zu einander

und zu den Chinonsauerstoffen stehen. Dem Tetraoxychinonnatrium käme demnach die Constitutionsformel



zu, und für die Chloranilsäure wäre alsdann auch die Orthostellung der Hydroxyle wahrscheinlich.

Die Chloride des Phosphors wirken auf das Tetraoxychinon entweder nicht ein, oder sie bewirken (bei höherer Temperatur) eine Zersetzung desselben.

Rhodizonsäure.

Wäscht man das Kohlenoxydkalium anhaltend mit verdünntem Alkohol aus, so färbt es sich zunächst an der Oberfläche roth und verwandelt sich schliesslich in ein Pulver, welches etwa die Farbe des wasserfreien Eisenoxyds besitzt.

Dieses Product ist zuerst von Berzelius und Wöhler beobachtet, und später von Heller[1]) unter dem Namen des »rhodizonsauren Kali's« beschrieben worden. Genauer analysirt wurde es zuerst von Will[2]), später von Lerch[3]).

Sowohl in Betreff dieses Salzes als auch der daraus abgeschiedenen Säure weichen die von den verschiedenen Chemikern gegebenen Beschreibungen erheblich von einander ab.

Nach Heller bildet die freie Rhodizonsäure schwarze Krystalle, und es ist zu vermuthen, dass dieser Chemiker das Tetraoxychinon in Händen hatte. Das Kaliumsalz erhielt er in stahlblauen Nadeln, während Will dasselbe als rothes, amorphes Pulver beschreibt. Nach Analysen des letzteren Forschers entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_5 K_2 H_2 O_6 + H_2 O$.

Lerch stellte endlich ein Kaliumsalz dar, welches er carboxylsaures Kali nennt. Er erhielt dasselbe, als er die aus der Dihydrocarboxylsäure (Tetraoxychinon) mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verbindung aus heissem Wasser krystallisirte. Aus seinen Analysen schliesst er auf die Formel:

$$C_{10} K_3 H O_{10}.$$

Nach Lerch entsteht beim Behandeln des carboxylsauren Kaliums mit Salzsäure die freie Rhodizonsäure, welche er als in farblosen

---

[1]) Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure. Prag 1837.

[2]) Annalen 118, 187.

[3]) l. c.

Nadeln krystallisirt beschreibt. Nach seinen Analysen besitzt sie die Zusammensetzung $C_5H_4O_6 + H_2O$. Lerch scheint diese Verbindung nur einmal und in kleiner Menge erhalten zu haben.

Das rhodizonsaure Kali, welches Lerch als ein rothes Pulver beschreibt, bildet sich nach seiner Beobachtung aus dem carboxylsauren Kali beim Behandeln mit Wasser unter nicht näher angegebenen Bedingungen. Es wurde von ihm nicht analysirt.

Das von uns aus Kohlenoxydkalium erhaltene rhodizonsaure Kali besass alle von Will beschriebenen Eigenschaften. In Wasser löste es sich schwierig mit intensiv orangegelber Farbe. Mit Blei- und Baryumsalzen erzeugt diese Lösung lebhaft rothe Niederschläge, welche in Bezug auf Färbung übrigens völlige Uebereinstimmung mit den aus unserem Dioxydichinoyl erhaltenen zeigten. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure löst es zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus der sich selbst bei längerem Stehen nichts ausscheidet.

Wir hatten nun mittlerweile das Kaliumsalz unseres Dioxydichinoyls dargestellt.

Beim Uebersättigen des durch schweflige Säure reducirten Trichinoyls mit Kaliumcarbonat schied sich dasselbe in kleinen, graphitartig glänzenden Nadeln aus.

Das Salz ist, wie das entsprechende Natriumsalz, wasserfrei. Seine Analyse ergab die Formel $C_6K_2O_6$.

	Berechnet	Gefunden
C	29.26	28.91 pCt.
H	—	0.49 »
K	31.70	31.59 »

Versetzt man die dunkelgelb gefärbte, wässrige Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich dieses in Form eines dunkelrothen Niederschlages aus, welcher mit dem aus Kohlenoxydkalium dargestellten rhodizonsauren Kali die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Löst man das rhodizonsaure Kali in verdünnter Salzsäure und übersättigt die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat, so erhält man andererseits wieder ein Kaliumsalz, welches genau das Aussehen des Dioxydichinoylkaliums besitzt. Wir sprachen früher schon die Vermuthung aus, dass Lerch's Carboxylsäure mit unserem Dioxydichinoyl identisch sei. Obiges Verhalten lässt nun vermuthen, dass auch die Rhodizonsäure von Will und Heller nichts anderes ist als Dioxydichinoyl.

Das rhodizonsaure Kali, welches Will in amorphem Zustande analysirte, ist, wie dieser Chemiker selbst zugiebt, nicht rein gewesen. Die Blei- und Baryumsalze sind, wie wir uns überzeugt haben, von keiner constanten Zusammensetzung, da sie mit grosser Hartnäckigkeit

Ueberschüsse des Fällungsmittels festhalten. Lerch hat ganz richtig beobachtet, dass das schön rothe Baryumsalz chlorbaryumhaltig ist.

Auch in der Untersuchung des Kaliumsalzes ist Lerch der Wahrheit am nächsten gekommen, denn seine Analysen des carboxylsauren Kaliums stimmen fast besser auf die Formel $C_6K_2O_6$ als auf die von ihm aufgestellte: $C_{10}K_3HO_{10}$.

	Berechnet für $C_{10}K_3HO_{10}$	$C_6K_2O_6$	Gefunden von Lerch		
C	30.10	29.26	29.50	29.28	pCt.
H	0.25	—	0.38	0.34	»
K	29.51	31.70	30.83	30.60	»

Der von Lerch gefundene Wasserstoffgehalt überschreitet wohl kaum die Grenzen des üblichen analytischen Fehlers.

Die rothe Farbe des mit Alkohol behandelten rhodizonsauren Kalis beruht nach unserer Ansicht nur auf seiner feineren Vertheilung, denn die blauschillernden Krystalle lassen sich ebenfalls zu einem rothen Pulver zerreiben.

Wir versuchten nun das schön krystallisirende und sehr charakteristische Natronsalz des Dioxydichinoyls aus dem rhodizonsauren Kali darzustellen.

Das Rohproduct wurde zu diesem Zweck unter Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gebracht, diese mit Chlorbaryum versetzt und darauf der Salzsäureüberschuss durch Zusatz von essigsaurem Natron abgestumpft. Das ausfallende, eosinrothe Baryumsalz wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Uebersättigte man die vom Baryumsulfat abfiltrirte, fast farblose Lösung mit Natriumcarbonat, so färbte sie sich orangegelb und nach kurzer Zeit schieden sich violettschimmernde Nadeln des Dioxydichinoylnatriums aus.

Das Dioxydichinoylnatrium krystallisirt in zwei Formen: Aus concentrirteren Lösungen fallen meist ziemlich lange, violette Nadeln, welche einige Aehnlichkeit mit salzsaurem Amidoazobenzol besitzen. Bei längerem Stehen in der Flüssigkeit verwandeln sich diese in kleine, cantharidenglänzende, anscheinend rhombische Octaeder, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit Fuchsinkrystallen besitzen. Aus verdünnteren Lösungen erhielt man meistens direct die zweite Form, oft aber beide neben einander. Wie wir uns überzeugt haben, besitzen beide Formen dieselbe Zusammensetzung und sind frei von Krystallwasser.

Wir haben schliesslich das aus rhodizonsaurem Kali dargestellte Dioxydichinoylnatrium analysirt.

	Ber. für $C_6Na_2O_6$	Gefunden	
C	33.64	33.23	pCt.
H	—	0.22	»

Die Identität von Rhodizonsäure, Carboxylsäure und Dioxydichinoyl scheint uns somit zur Genüge festgestellt zu sein. Wir suchten nun diese Verbindung im freiem Zustande kennen zu lernen, bisher wollte es uns jedoch nicht gelingen, dieselbe in einer zur Analyse genügenden Quantität und Reinheit darzustellen. Mit der von Lerch gegebenen Beschreibung der freien Rhodizonsäure stimmen unsere Beobachtungen soweit überein, dass das Dioxydichinoyl farblose Krystalle bildet.

Unsere Substanz war jedoch im hohen Grade zersetzlich, und wir vermuthen fast, dass Lerch ein uns nicht aufgestossenes Zersetzungsproduct in Händen hatte.

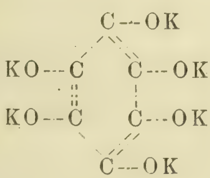
Wurde das beschriebene rothe Baryumsalz genau mit Schwefelsäure zersetzt, so entstand, wie schon oben bemerkt, eine farblose Lösung, aus welcher sich alle charakteristischen Verbindungen des Dioxydichinoyls wieder herstellen liessen.

Eine chemische Veränderung, wie sie Lerch annimmt, hatte somit nicht stattgefunden (vergl. S. 1837). Bei raschem Verdunsten schieden sich farblose, sehr leicht lösliche Blättchen ab. Versuchte man jedoch grössere Mengen der Flüssigkeit zu concentriren, so färbte sie sich, selbst beim Verdampfen im Vacuum, braun und schied reichliche Mengen der bekannten Tetraoxychinonkrystalle ab. In den Mutterlaugen blieb eine amorphe, braune Substanz. Offenbar findet hier eine partielle Reduction des Dioxydichinoyls statt, bei welcher gleichzeitig ein Theil der Substanz weiter oxydirt wird. Dieses Verhalten erklärt die Thatsache, dass Heller aus dem rhodizonsauren Kali nur die schwarzen Krystalle des Tetraoxychinons erhielt.

Der Process, welcher sich bei Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kalium abspielt, scheint uns durch vorstehende Versuche nunmehr zur Genüge aufgeklärt.

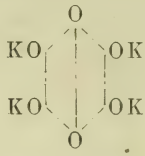
Es lagert sich zunächst an den Sauerstoff des Kohlenoxydmoleküls ein Kaliumatom an, und es werden dadurch drei Valenzen des Kohlenstoffs in Freiheit gesetzt.

Die nunmehr entstandenen Reste C---OK bauen sich zu je sechs zum Benzolkern auf und bilden das Molekül



des Hexaoxybenzolkaliums.

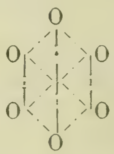
Durch Einwirkung des Luftsauerstoffes werden daraus zunächst zwei Kaliumatome, gerade wie die Hydroxylwasserstoffe des Hydrochinons entfernt, und es entsteht die Tetrakaliumverbindung des Tetraoxychinons:



Aus dieser Verbindung spaltet Oxydation wieder zwei Kaliumatome ab, und es entsteht das Dioxydichinoylkalium oder rhodizonsaure Kalium:



Soweit verläuft die Oxydation bei mässiger Einwirkung des Luftsauerstoffs. Wendet man saure Oxydationsmittel, wie Chlor oder Salpetersäure, an, so entsteht schliesslich die merkwürdige Substanz, welche Lerch als Oxycarboxylsäure bezeichnet und welche wir als Hydrat des Trichinoylbenzols[1]),

 $+ 8 H_2O$,

auffassen. Durch Reduction erfolgt Wasserstoffaddition, es entsteht zunächst Dioxydichinoyl und schliesslich Hexaoxybenzol.

Setzt man das Dioxydichinoyl oder das Tetraoxychinon einer energischeren Einwirkung des Luftsauerstoffs aus, indem man die wässerigen Lösungen mit überschüssigem, freiem oder kohlensaurem Alkali verdampft, so entsteht die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$. Dass die Krokonsäure, wie ihre Zusammensetzung vermuthen lässt, einer ganz anderen Reihe angehört, geht aus dem Umstand hervor, dass sie sich durch Reduction nicht in Hexaoxybenzol, durch Oxydation nicht in Trichinoyl überführen lässt. Die Krokonsäure entsteht bei alkalischer Oxydation der meisten sechsfach substituirten Benzolderivate, z. B. des Diimidotetraoxybenzols, des Diimidodioxychinons, sowie des Nitroamidotetraoxybenzols. Aus der Nitranilsäure konnte sie direct nicht

[1]) In unserer ersten Abhandlung ist in Folge eines Versehens »Trioxytrichinoylbenzol« gedruckt worden.

dargestellt werden. Beim Eindampfen mit concentrirter Kalilauge zersetzte sich diese vollständig unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure. Wie schon früher bemerkt, entsteht die Krokonsäure ausserdem beim Kochen des Trichinoyls mit Wasser und Eindampfen der entstandenen Lösung mit Alkali, sie ist jedoch nicht, wie wir anfangs glaubten, das directe Zersetzungsproduct des Trichinoyls. Letzteres wird vielmehr zum Theil zu Kohlensäure verbrannt, zum andern Theil zu Dioxydichinoyl reducirt, welches sich durch die prachtvoll rothe Fällung mit Chlorbaryum erkennen lässt.

Die Krokonsäure wird erst aus dem Dioxydichinoyl bei der Behandlung mit Alkali gebildet.

Bei allen erwähnten Bildungsweisen lässt die Ausbeute viel zu wünschen übrig, und die Krokonsäure gehört deshalb noch immer zu den schwierig in grösserer Menge zu beschaffenden Körpern.

Die Darstellung des für eine eingehende Untersuchung der Krokonsäure nöthigen Ausgangsmaterials, der Nitranilsäure, ist in der gegenwärtigen warmen Jahreszeit mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, dass wir diesen Theil unserer Arbeit auf das nächste Wintersemester verschoben haben.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

365. Nahemi Fraenkel: Ueber einige Derivate des Thiodiphenylamins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]
(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angesichts des grossen Interesses, welches das Thiodiphenylamin als Muttersubstanz des Methylenblau's und anderer Farbstoffe beansprucht, erschien eine genauere Untersuchung desselben zu seiner weiteren Charakterisirung erwünscht. Ueber einige Resultate einer aus diesem Grunde und auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Bernthsen unternommene Untersuchung hat Letzterer bereits kurz berichtet (A. Bernthsen und N. Fraenkel über Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid, diese Berichte XVII, 2857); sie zeigen, dass das Thiodiphenylamin bereits durch die Einführung einer Amidgruppe zur Leucobase eines, wenn auch nicht schönen Farbstoffes wird. Ueber einige weitere, seitdem erhaltene Resultate erlaube ich mir heute folgende Mittheilungen.

Das Thiodiphenylamin, $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>S$, nach der von A. Bernthsen[1]) gegebenen Vorschrift aus Diphenylamin und Schwefel dargestellt, ist eine ganz neutrale Verbindung und verbindet sich auch in ätherischer Lösung nicht mit Salzsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es theilweise in Diphenylamin zurückverwandelt. Durch Erhitzen mit Chlorzink wird es gleichfalls entschwefelt, sodass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzoësäure Phenylacridin entsteht. — Das bei der Darstellung des Thiodiphenylamins auftretende, intensiv riechende Oel hat als Phenylsulfhydrat charakterisirt werden können.

Der Imidwasserstoff des Thiodiphenylamins ist, wie schon A. Bernthsen mitgetheilt hat, durch Alkohol- und Säureradicale (Methyl, Aethyl, Acetyl) ersetzbar. Auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäther und Chlorkohlenoxyd auf Thiodiphenylamin entstehen wohl charakterisirte Verbindungen.

Benzoylthiodiphenylamin, $C_6H_5-CO-N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>S$.

Je 5 g Thiodiphenylamin wurden mit der äquivalenten Menge (3.8 g) Benzoylchlorid und einem dem letzteren gleichen Volumen Ligroïn verdünnt und im geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim nachherigen Oeffnen des Rohres entwich Salzsäure. Die dunkelgraue, krystallinische Reactionsmasse wurde abgepresst und mit Ligroïn gewaschen, alsdann mehrfach aus kochendem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so farblose oder schwach gelblich gefärbte, seideglänzende Blättchen, welche die gesuchte Benzoylverbindung vorstellen, wie die Analyse zeigt:

I. 0.1552 g bei 100° getrocknet, im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0.4304 g Kohlensäure und 0.0681 g Wasser.

II. 0.3931 g gaben (im offenen Rohr) 1.0796 g Kohlensäure und 0.1576 g Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{13}NSO$		Gefunden	
C	75.24	75.63	74.90 pCt.
H	4.29	4.87	4.45 »

Das Benzoylthiodiphenylamin ist sehr leicht in kaltem Chloroform und heissem Eisessig, leicht auch in heissem Benzol, Ligroïn und kaltem Aether, ziemlich schwer dagegen in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Aus Alkohol schiesst es in Blättchen, aus Eisessig, Benzol und Ligroïn in flachen Nadeln an. Es schmilzt bei 170.5° nach vorheriger Bräunung von 167° an. Bei höherem Erhitzen entwickelt es Schwefelwasserstoff.

[1]) Diese Berichte XVI, 2899 ff.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält das Benzoyl- sich wie das Acetylderivat, es tritt sogleich Nitrirung ein, und das gebildete Product zeigt, mit Zinnchlorür und dann Eisenchlorid behandelt, die prächtige Färbung des Lauth'schen Violett. Die Benzoylgruppe wird dabei, nicht schon beim Nitriren, abgespalten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzoylthiodiphenylamin in der Kälte mit gelbbrauner, beim Erhitzen violett werdender Farbe.

Thiodiphenylurethan, $S<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>N-CO.OC_2H_5$.

Je 5 g Thiodiphenylamin wurden mit je 3 g (etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge) Chlorkohlensäureäther unter Zusatz eines gleichen Volumens Aethyläther auf 100^0, dann, da die Reaction noch unvollendet war, auf 120^0 8 Stunden lang erhitzt. Der Rohrinhalt stellte eine dunkelgrüne Flüssigkeit dar, welche beim Oeffnen des Rohrs (wobei reichlich Salzsäure entwich) und Ausgiessen zu einem hellen, krystallinischen Brei von sternförmig gruppirten Blättchen erstarrte. Sie wurde abgesogen und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in seideglänzenden, weissen Blättchen, welche bei 109—110^0 zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen und beim Erhitzen im Reagensröhrchen unzersetzt destilliren.

Dieselben sind in Alkohol leicht, in Aether sehr leicht, in Eisessig, Benzol sowie Ligroïn ebenfalls sehr leicht, in Chloroform ungemein leicht löslich. Das bei 80^0 getrocknete Product gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0.2669 g gaben 0.6508 g Kohlensäure und 0.1198 g Wasser (geschlossenes Rohr).

II. 0.3490 g nitrirt und mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen gaben 0.2928 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NSO_2$		Gefunden		
C	66.42	66.46	—	pCt.
H	4.79	4.98	—	»
S	11.80	—	11.52	»

Es liegt also das erwartete »Thiodiphenylurethan«,

$$S<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>N-CO.OC_2H_5$$

vor.

Als Urethan ist es durch kochendes alkoholisches Kali verseifbar unter Rückbildung von Thiodiphenylamin; von rauchender Salzsäure wird es bei höherer Temperatur in zugeschmolzenem Rohr in eine

schwarze, amorphe, in Aether unlösliche, chlorhaltige Masse verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne nennenswerthe Färbung (eine Spur auftretender Rosafärbung wird wohl auf eine minimale Menge durch Verseifung entstehenden Thiodiphenylamins zurückzuführen sein); beim Erhitzen hingegen tritt die intensive Farbreaction des Thiodiphenylamins mit concentrirter Schwefelsäure ein. In kalte, rauchende Salpetersäure vorsichtig eingetragen, wird Thiodiphenylurethan nicht nitrirt, wie es sich denn auch darin ohne Rothfärbung löst und durch Wasserzusatz farblos gefällt wird; beim kurzen Erhitzen mit der Säure hingegen tritt Nitrirung ein, was daran zu erkennen ist, dass die rothgewordene Lösung durch Wasser nunmehr gelb gefällt wird und der Niederschlag beim Behandeln mit Zinnchlorür und dann Eisenchlorid die schöne Thiodiphenylaminfarbreaction giebt. Wahrscheinlich wird dabei die Gruppe $CO_2C_2H_5$ abgespalten.

Thiodiphenylcarbaminchlorid, $S<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>N-CO.Cl$.

Thiodiphenylamin (8 g) wurde mit überschüssigem Chlorkohlenoxyd (4 g einer 16 procentigen Lösung in Toluol[1]) im zugeschmolzenen Rohr auf 100° acht Stunden lang erhitzt. Der deutlich krystallinische, dunkelgraue Röhreninhalt wurde durch Absaugen von der stark gefärbten Toluollauge befreit und dann drei Mal aus kochendem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. So wurden schöne, farblose, dicke, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Prismen erhalten, welche bei 167.5°, zu einer (grünen) Flüssigkeit schmolzen. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0.1578 g gaben (geschlossenes Rohr) 0.3479 g Kohlensäure und 0.0524 g Wasser.

II. 0.1479 g gaben (desgl.) 0.3258 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.

III. 0.3956 g, mit Kalk geglüht, gaben 0.2119 g Chlorsilber, = 0.0524 g Chlor.

	Berechnet für $C_{13}H_8NSOCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	59.65	60.12	60.07	—	pCt.
H	3.05	3.68	3.50	—	»
Cl	13.57	—	—	13.25	»

[1]) Diese Chlorkohlenoxydtoluollösung war bezogen worden von der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Ludwigshafen a. Rh.

Es hat daher das Chlorkohlenoxyd ein Chloratom gegen einen Thiodiphenylaminrest ausgetauscht, sodass die vorliegende Substanz ein Carbaminchlorid, das Thiodiphenylcarbaminchlorid,

$$ClCON \langle {C_6H_4 \atop C_6H_4} \rangle S$$

vorstellt[1]).

Die Verbindung ist sehr leicht in kaltem Chloroform, auch in heissem Eisessig, leicht in Ligroïn, schwerer in heissem Benzol und Alkohol, sehr wenig in kaltem Benzol, Alkohol und Aether löslich. Sie wird nicht durch kalte, rauchende Salpetersäure, und auch durch ein Gemisch von dieser und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur spurenweise angegriffen. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sie sich sehr schwer und ohne nennenswerthe Färbung, beim Erhitzen tritt — offenbar unter Verseifung — die grünbraune, dann violette Färbung ein, welche Thiodiphenylamin unter gleichen Verhältnissen zeigt.

Das Thiodiphenylcarbaminchlorid schliesst sich in seinen Eigenschaften völlig an die schon bekannten Carbaminchloride, z. B. das Diphenylcarbaminchlorid, $(C_6H_5)_2N-COCl$ (das Diphenylharnstoffchlorid Michlers[2]) an. Wie letzteres beim Erhitzen mit Anilin auf 150⁰ Carbanilid und Diphenylamin bildet, so wird auch beim Erhitzen des Thiodiphenylcarbaminchlorids mit Anilin auf 180⁰ das Thiodiphenylamin durch das letztere ausgetrieben und unter gleichzeitigem Austausch des Chlors gegen den Rest NHC_6H_5 Carbanilid gebildet:

$$ClCO.NC_{12}H_8S + 3C_6H_5NH_2$$
$$= CO(NHC_6H_5)_2 + C_{12}H_9NS + C_6H_7N, HCl.$$

Das Carbanilid ist in Alkohol schwerer als Thiodiphenylamin löslich und durch mehrfaches Umkrystallisiren daher rein zu erhalten (lange Nadeln, gab bei der Verseifung Anilin, das noch besonders nachgewiesen wurde), während man das Thiophenylamin aus der Mutterlauge wohl am leichtesten nach Verseifung des beigemengten Carbanilids u. s. w. erhält. Es wurde gleichfalls besonders nachgewiesen.

Beim Erhitzen des Diphenylcarbaminchlorids mit Diphenylamin auf 200—220⁰ resultirt Tetraphenylharnstoff. Durch vollkommen analoge Reaction entsteht der

[1]) Die hier benutzte Nomenclatur ist conform den vor einiger Zeit in Liebig's Annalen von A. Bernthsen dargelegten Principien zur Benennung der näheren Kohlensäurederivate. Früher waren die betr. Verbindungen als Harnstoffchloride bezeichnet worden.

[2]) Diese Berichte IX, 711.

Dithiotetraphenylharnstoff, $CO \lt \begin{matrix} NC_{12}H_8S \\ NC_{12}H_8S \end{matrix}$.

Gleiche molekulare Mengen von Thiodiphenylcarbaminchlorid (10 g) und Thiodiphenylamin (8 g), mit (12 g) Benzol verdünnt, wurden im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich unter Druck Salzsäure; die graugelbe, krystallinische Reactionsmasse, von durchtränkender, dunkler Lauge durch Absaugen befreit, wurde mehrfach mit geringen Mengen siedenden Alkohols ausgezogen, um etwaiges unverändertes Thiodiphenylamin zu entfernen, alsdann aus heissem Benzol, schliesslich aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. So resultirten schöne, flache, farblose Blättchen von schwach gelblichem Stich, dem Thiodiphenylamin im Aussehen nicht unähnlich, aber davon verschieden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 223 bis 225°. Die Analyse ergab die Formel $C_{25}H_{16}N_2S_2O$.

0.2497 g, bei 100° getrocknet, gaben (im offenen Rohr) 0.6456 g Kohlensäure und 0.0877 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	70.75	70.51 pCt.
H	3.77	3.92 »

Es liegt somit der gesuchte Harnstoff des Thiodiphenylamins vor, welcher nach der Gleichung:

$$CO \lt \begin{matrix} Cl \\ NC_{12}H_8S \end{matrix} + HNC_{12}H_8S = CO(NC_{12}H_8S)_2 + HCl$$

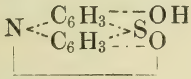
entstanden ist.

Dieser Dithiotetraphenylharnstoff ist sehr leicht in Chloroform, nur mässig leicht in heissem Benzol oder Eisessig oder Ligroïn, in siedendem Alkohol nur sehr schwer, weit schwerer als Thiodiphenylamin, und auch in Aether sehr wenig löslich. Aus Benzol scheidet er sich meist in krystallinischen Warzen, aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, aus Eisessig, wie erwähnt, in Blättchen ab. Diese sind von Thiodiphenylamin (abgesehen von Löslichkeit, Schmelzpunkt und Zusammensetzung) leicht dadurch zu unterscheiden, dass ihre alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt wird, und dass sie von rauchender Salpetersäure beim Erhitzen zwar gelöst, aber unverändert durch Wasser wieder gefällt werden.

Die Widerstandsfähigkeit der letzt beschriebenen Verbindungen gegen nitrirende Einflüsse contrastirt ungemein mit der energischen nitrirenden Einwirkung selbst verdünnter Salpetersäure auf Thiodiphenylamin und mit der vergleichsweise auch noch leichten Nitrirbarkeit der Methyl-, Aethyl-, Acetyl- und Benzoylverbindung.

Auch das Verhalten des Thiodiphenylamins gegen concentrirte Schwefelsäure habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bernthsen

eingehend untersucht. Es hat sich dabei das interessante Resultat ergeben, dass das Thiodiphenylamin bei obiger Reaction sich zum Theil in einen phenolartigen Farbstoff, das Thionol, $C_{12}H_7NSO_2$, von der Constitution:



überführen lässt[1]).

366. Ad. Claus und H. Kohlstock: Zur Kenntniss des Amarins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Amarinsilber, $C_{21}H_{17}N_2Ag$, ist vor etwa 2 Jahren von Claus und Elbs[2]) zuerst dargestellt worden, und zwar durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Amarin und Silbersalpeter mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak. Diese Methode giebt bei der Darstellung kleiner Mengen Amarinsilber gute Resultate, eignet sich aber nicht für die Gewinnung grösserer Mengen, da es im letzteren Fall nicht zu vermeiden ist, dass sich auch ein Additionsproduct von Amarin mit Silbernitrat in wechselnden Mengen je nach Umständen bildet, das allerdings in Alkohol löslich ist, sich jedoch nicht gut entfernen lässt, ohne dass ein Theil des Amarinsilbers in Folge der wiederholten Behandlung mit heissem Alkohol zersetzt wird.

Das Diamarinsilbernitrat, $(C_{21}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3 + H_2O$, erhält man in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen durch genügend langes Stehenlassen (3—4 Wochen) einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Amarin und salpetersaurem Silber. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Aether, löst sich dagegen in Alkohol, ebenso wie in Chloroform, auf und wird durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln in warzenförmigen, aus feinen Nadeln gebildeten Gruppen erhalten. Bei längerem Aufbewahren werden die Krystalle

[1]) In einer demnächst erscheinenden, ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen werde ich über diese Untersuchung eingehender berichten.

A. Bernthsen.

[2]) Diese Berichte XVI, 1272.

undurchsichtig und zerfallen; sie schmelzen bei 175° C. (uncorr.) und zerlegen sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur, indem Lophin sublimirt und metallisches Silber zurückbleibt. Die Analysen führten zu der oben gegebenen Zusammensetzung mit 1 Molekül Krystallwasser.

Trockenverlust 2.9—2.1 pCt. Berechnet für 1 Molekül Wasser 2.3 pCt.

Für die entwässerte Substanz $(C_{21}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3$,

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	65.4	65.3	—	65.7 pCt.
H	5.1	5.3	—	4.7 »
N	8.7	8.8	—	9.1 »
Ag	14.08	13.8	14.09	14.1 »

Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird die Verbindung leicht in die entsprechenden Silber- und Amarinsalze übergeführt. Versetzt man die alkoholische Lösung des Diamarinsilbernitrates mit Kalilauge, so zerfällt es glatt in Amarin, Amarinsilber und Kalisalpeter:

$$(C_{21}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3 + KOH = C_{21}H_{18}N_2 + C_{21}H_{17}N_2Ag + KNO_3 + H_2O,$$

und man kann durch Auswaschen des dabei entstehenden, meist grau gefärbten Niederschlags mit Alkohol das Amarinsilber in ziemlich reinem Zustande erhalten.

Die beste Darstellungsmethode des Amarinsilbers, die quantitativ genau verläuft und den Vortheil bietet, dass das Salz sofort in gut filtrirbarer Form ausfällt, besteht darin, der alkoholischen Amarinlösung unter beständigem Umschütteln eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak allmählich zufliessen zu lassen; führt man die Operation möglichst unter Abschluss von Luft und Licht aus, und wendet man einen kleinen Ueberschuss von Amarin an, da etwa ausgeschiedenes Silberoxyd schwer zu entfernen ist, so erhält man das Amarinsilber als vollständig weisses, lockeres Krystallpulver, das sich im getrockneten Zustande nicht so schnell, wie im feuchten, bräunt.

Das Amarinsilber, $C_{21}H_{17}N_2Ag$, ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, nur Ammoniak und Chloroform lösen es spurenweise auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 218° C. (uncorr.); bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Reines, kohlefreies Silber bleibt zurück und Lophin sublimirt in quantitativer Menge. Verdünnte Säuren wirken leicht zersetzend darauf ein; alkoholische Salzsäure scheidet direct quantitativ Chlorsilber ab. Gegen Alkalien ist die Verbindung beständiger: mit alkoholischer Kalilauge muss sie schon längere Zeit gekocht werden, um vollständig in Silberoxyd und Amarin überzugehen. Die Analysen — von Claus und Elbs

(l. c.) liegen nur Silberbestimmungen vor — ergaben folgende Resultate:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	62.01	—	—	62.2 pCt.
H	4.28	—	—	4.19 »
N	7.2	—	—	6.9 »
Ag	26.58	26.55	26.4	26.6 »

Mit Halogenalkylen reagirt das Amarinsilber leicht, aber nicht so leicht ist es, die Reaction bei der Entstehung eines einfach alkylirten Abkömmlings des Amarins, gebildet durch Ersetzung des Silbers durch einen Alkylrest, einzuhalten. Vielmehr tritt in der Regel, namentlich bei Anwendung von Jodmethyl, Jodäthyl, Bromäthyl u. s. w., neben der Substitution eines Alkylrestes die Addition eines zweiten Halogenalkyles ein, so dass bei der Reaction gleicher Moleküle Amarinsilber und Halogenalkyl — besonders wenn Aether oder Alkohol als Lösungsmittel zugegeben sind — die Hälfte des ersteren etwa unangegriffen bleibt und fast nur Methylamarinmethyljodid u. s. w. erhalten wird. Nur mit Benzylchlorid verläuft die Reaction, wie schon früher beobachtet, glatt, wenn man die molekularen Mengen, innig gemengt und ohne Anwendung eines jeden Lösungsmittels, im geschlossenen Rohr etwa 6 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Wir haben daher unsere Untersuchungen vor der Hand auf das so erhaltene Benzylderivat beschränkt.

Das Monobenzylamarin, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$, wird durch Ausziehen des Reactionsproductes mit Aether nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung als gelbes oder hellbraunes Harz erhalten, das man durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht reinigen und nicht in den krystallisirten Zustand überführen kann: Durch Darstellen eines Salzes und Ausschütteln desselben mit Aether werden aber die schmierigen, die Krystallisation verhindernden Verunreinigungen leicht entfernt, und aus den so gereinigten Salzen wird durch Alkalien die Base nun krystallisirt abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt das Benzylamarin in meist rosettenförmig gruppirten Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, von Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. dagegen leicht gelöst werden. Sie schmelzen bei 123—124° C. (uncorr.), ohne sich merklich zu färben. Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	86.6	86.6 pCt.
H	6.25	6.18 »

Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 . HCl$, wird durch Eindunstenlassen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base in undeutlich krystallisirten Krusten erhalten; es ist in Wasser und

Chloroform nur sehr wenig, in Aether gar nicht löslich; Weingeist löst es leicht und hinterlässt es in krystallwasserfreien Massen. Die Chlorbestimmungen ergaben: 8.4 und 8.3 pCt. Cl, während die Formel 8.36 pCt. Cl berechnen lässt.

Das Platindoppelsalz, das schon von Claus und Elbs[1]) beschrieben ist, enthält $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, wie folgende Zahlen ergeben:

	Gefunden (bei 120° C.)	Berechnet für $(C_{28}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$
H_2O	3.7	3.6 pCt.

Das entwässerte Salz zeigte einen Platingehalt = 16.7, 16.6, 16.56 pCt. Pt. Berechnet 16.56 pCt. Pt.

Dichromsaures Benzylamarin, $(C_{28}H_{24}N_2)_2 . H_2Cr_2O_7$, fällt aus der Lösung der Base in verdünnter Essigsäure auf Zusatz von dichromsaurem Kali als rothgelbes, körnig krystallinisches Pulver. Es ist wasserfrei und schmilzt bei 90° C. zu einer dunkeln Masse, die sich bei etwas höherer Temperatur zersetzt. Es ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, aus dem es, jedoch nur unter partieller Zersetzumg, umkrystallisirt werden kann. Bei den Analysen ergab sich der Gehalt an Chrom:

	Gefunden		Berechnet
Cr	10.0	10.34	10.4 pCt.

Wird das Salz mit Eisessig gekocht, so oxydirt es sich fast ebenso leicht, wie Amarindichromat[2]); von besonderem Interesse musste es sein, festzustellen, ob bei dieser Oxydation Benzyllophin gebildet wird. Da bei der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, der obigen Zusammensetzung unseres Salzes entsprechend, auf 2 Moleküle Benzylamarin 3 Atome Sauerstoff kommen, zum Uebergang in Benzyllophin je ein Molekül Benzylamarin aber nur eines Sauerstoffatomes bedarf, so wurde, um dieses Oxydationsverhältniss genau zu bieten, je 1 Molekül des Dichromates mit noch 1 Molekül Benzylamarin zusammen mit Eisessig gekocht. Das Product der Oxydation ist Benzoësäure und Amarin neben unverändert gebliebenem Benzylamarin. Einmal wurden nachweisbare Mengen von Lophin erhalten, eine neue Verbindung aber, die man als Benzyllophin hätte ansprechen können, konnte nie beobachtet werden. Demnach wird bei gemässigter Oxydation durch Chromsäure zuerst der Benzylrest zu Benzoësäure herausoxydirt. Das Gleiche ist übrigens auch der Fall, wenn man durch Anwendung eines Ueberschusses von Chromsäure von vornherein eine rapide Oxydation durchführt. Die Producte sind dann: Benzoësäure, Benzamid und Dibenzamid.

[1]) Diese Berichte XVI, 1273.

[2]) Vgl. Kohlstock, Inaug.-Dissert., Freiburg i B., 1884, S. 23.

Oxalsaures Benzylamarin, $(C_{28}H_{24}N_2)_2 . H_2C_2O_4$, fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit einer ätherischen Oxalsäurelösung sofort aus und kann sehr bequem zur Reinigung der direct erhaltenen, harzförmigen Rohbase benützt werden. Das Salz ist in Wasser und Aether kaum, in Alkohol schwer löslich; es schmilzt bei 240° C. (uncorr.). — Die Oxalsäurebestimmmung liess finden:

$H_2C_2O_4$ = 10.8 pCt. — berechnet 10.4 pCt.

Von besonderer Wichtigkeit für die Auffassung der Structurverhältnisse des Amarins, und speciell für die Ableitung der alkylirten Derivate musste die Beantwortung der Frage erscheinen, ob durch Addition von Benzylchlorid zu dem oben beschriebenen, aus Amarinsilber erhaltenen Monobenzylderivat das nämliche Benzylamarinbenzylchlorid[1]), welches bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin direct entsteht, erhalten wird, oder ob unter diesen Umständen ein Isomeres dieser Verbindung — vielleicht das salzsaure Dibenzylamarin — gebildet wird. Wenn man annimmt, dass bei der Umsetzung von Amarinsilber mit Benzylchlorid einfach ein Austausch zwischen Silber und Benzyl stattfände, dass also letzteres an die Stelle des ersteren träte, dann würde die Entstehung von Benzylamarinbenzylchlorid mit den Erklärungen[2]), die ich für die Ableitung der alkylirten Amarinderivate gegeben habe, im Widerspruch stehen; danach müsste man vielmehr bei der Addition von Benzylchlorid zu Benzylamarin — unter der Voraussetzung, dass letzteres den Benzylrest an Stelle des Silbers stehen habe, die Bildung von salzsaurem Dibenzylamarin erwarten.

Der Versuch hat nun mit der allergrössten Bestimmtheit ergeben, dass auch aus dem Monobenzylamarin dasselbe Benzylamarinbenzylchlorid, wie aus dem Amarin direct, entsteht. Die Addition des Benzylchlorids zu dem Benzylamarin erfolgt leicht und glatt, wenn man die alkoholische Lösung der beiden Ingredienzien 10—12 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Das Benzylamarinbenzylchlorid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften: unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mit dem Schmelzpunkt 45° C., unverseifbar durch Ammoniak, beim Kochen mit alkoholischem Kali leicht überführbar in das bei 140° C. schmelzende Dibenzylamarin — wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Es sei gestattet, gleich hier anzuführen, dass nach neueren Untersuchungen der Widerspruch zwischen dieser Bildung des Benzylamarinbenzylchlorids und den früher von mir für die alkylirten Amarin-

[1]) Diese Berichte XIII, 1420.

[2]) Diese Berichte XV, 2333 und 2334.

derivate entwickelten Ableitungen nur ein scheinbarer ist. In Gemeinschaft mit Hrn. Scherbel habe ich nämlich neuerdings nachweisen können, dass bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarinsilber gar kein directer Austausch von Alkyl und Silber eintritt, sondern dass sich immer zuerst Additionsproducte von Halogenalkyl und Amarinsilber bilden, aus deren Zersetzung durch Erwärmen dann erst secundär, ohne dass der Alkylrest an Stelle des Silbers tritt, die monoalkylirten Amarine hervorgehen. — Die ausführliche Mittheilung dieser interessanten Untersuchungen des Hrn. Scherbel behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Benzylamarinäthyljodid, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 . C_2H_5J$, wird leicht durch 12—14stündiges Erhitzen molekularer Mengen Benzylamarin und Jodäthyl in alkoholischer Lösung erhalten. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Tafeln, die sich an der Luft und am Licht bald gelb färben, ist in Aether und in Wasser, auch in heissem, nur sehr wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° C. (uncorr.). Zwei Jodbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
J	23.3	23.4	23.3 pCt.

Benzylamarinäthylchlorid, aus dem Jodid durch Umsetzung mit frisch gefälltem Chlorsilber erhalten, krystallisirt aus Alkohol und Chloroform gleichfalls in farblosen Täfelchen, die bei 125° C. (uncorr.) schmelzen. Sie sind auch in heissem Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in Aether. Die Verbindung wurde hauptsächlich deshalb dargestellt, um sie mit dem ihr isomeren salzsauren Salz des Aethylbenzylamarins vergleichen zu können. Eine Chlorbestimmung ergab 7.8 pCt., berechnet 8.0 pCt. Cl.

Das Platindoppelsalz des Benzylamarinäthylchlorids fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid als ein hellgelber, schwerer Niederschlag. Derselbe ist auch in Wasser unlöslich und ballt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol zu einem braunen Harzklumpen zusammen. Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser; diese verliert es bei 120° C., fängt bei 125° C. an zu sintern und ist bei 152° C. zu einem braunen Oel geschmolzen; beim Erhitzen über 200° C. tritt Zersetzung ein. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4 + 3H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.5	4.7 pCt.
Pt	15.5	15.6 »
Cl	16.6	17.1 »

Das Benzylamarinäthyljodid sowohl, wie das Chlorid werden durch kochendes Ammoniak nicht angegriffen: Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in der Hitze dagegen werden sie leicht verseift unter Bildung von

Aethylbenzylamarin, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_2H_5)N_2$; die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet dünne, farblose Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., unlöslich in Wasser. Sie schmilzt, ohne sich zu färben, bei 135° C. (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	86.5	86.5 pCt.
H	7.07	6.7 »

Das salzsaure Salz dieser Base unterscheidet sich von dem isomeren, oben beschriebenen Benzylamarinäthylchlorid nicht in besonders prägnanter Weise. Mehr ist dieses der Fall mit dem Platindoppelsalz, welches der Formel: $(C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_2H_5)N_2 . HCl) . PtCl_4$ entsprechend, ohne Krystallwassergehalt und mit mehr rothgelber, dunklerer Farbe, wie sein Isomeres, aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchlorid ausgefällt wird. Auch seine grössere Löslichkeit in Alkohol ist charakteristisch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135° C. (uncorr.).

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	15.4	15.09	15.6 pCt.
Cl	—	17.0	17.1 »

Auch die entsprechenden Methylderivate des Benzylamarins haben wir dargestellt; dazu ist zu bemerken, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, das Methylbenzylamarin im krystallisirten Zustand zu erhalten. Das Benzylamarinmethyljodid krystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln, die bei 130° C. schmelzen. Das entsprechende Chlorid unterscheidet sich von dem isomeren salzsauren Salz des Methylbenzylamarins dadurch, dass letzteres weniger leicht in Chloroform löslich ist.

Nachdem es, wie schon oben angedeutet, kürzlich gelungen ist, eine Methode aufzufinden, nach welcher auch das einfach methylirte und das äthylirte u. s. w. Amarin erhalten werden kann, soll zunächst zu diesen Basen Benzylchlorid addirt werden, um die auf diese Weise entstehenden Amarinderivate mit ihren oben beschriebenen Isomeren vergleichen zu können.

Freiburg i./B., 6. Juli 1885.

367. Ad. Claus und R. Wollner: Ueber Methyl-*p*-Xylylketon.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Darstellung dieses Ketons mit Hülfe der Friedel-Craft'schen Aluminiumchloridreaction haben wir nach vielen vergeblichen Versuchen, die immer nur verharzte, braune, unhandliche Producte ergaben, die folgende Methode als eine leidliche Ausbeute liefernde gefunden:

100 g Aluminiumchlorid werden in einem mit Kühler versehenen Kolben mit soviel Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass die ganze Masse von Flüssigkeit bedeckt ist, und dann wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in kleinen Mengen unter jeweiligem Umschütteln eingetragen. Es tritt dabei jedesmal eine ziemlich heftige Salzsäureentwickelung ein, die, nachdem die letzten Portionen eingetragen sind (ungefähr nach $^3/_4$ Stunden), noch ungeschwächt fortgeht. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist es nöthig, die Reaction, ohne dass sie beendigt ist, zu unterbrechen, widrigenfalls man als wesentliches Product nur verschmierte und verharzte, braune Massen zu erwarten hat.

Die Reactionsmasse wird nun in Wasser gegossen und der dabei unlöslich bleibende Rückstand nach mehrmaligem Auswaschen mit frischem Wasser und schwacher Sodalösung (um die ziemlich fest anhaftende Essigsäure namentlich zu entfernen) mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die wesentlich aus dem neuen Keton, unverändertem Xylol und geringen Mengen von noch zurückgehaltenem Schwefelkohlenstoff besteht; zunächst wird dieselbe mit Wasserdampf destillirt, wobei das unveränderte Xylol, der Schwefelkohlenstoff und sehr geringe Mengen des Ketons übergetrieben werden. Das in dem Destillationsgefäss zurückgebliebene Oel wird nun nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen und die zwischen 220—230° C. übergehende Fraction für sich aufgefangen. Durch wiederholtes Destilliren erhält man dann das reine

Methyl-*p*-Xylylketon

als eine farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch, deren Siedepunkt bei 224—225° C. (uncor.) liegt. Aus 100 g Xylol etc. wurden regelmässig bei accurater Einhaltung der oben gegebenen Vorschrift 60 g des reinen Ketons erhalten. — Dasselbe erstarrt auch beim Abkühlen auf — 14° C. nicht, sein spec. Gewicht, bei 19° C. ge-

nommen, ergab sich zu 0.9962; es ist so gut wie unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc.; ebenso wird es von concentrirten Säuren gelöst, aus diesen Lösungen aber durch Zusatz von Wasser oder Alkalien wieder ausgefällt. Mit Wasserdämpfen ist es je nach der Spannung derselben mehr oder weniger flüchtig; mit sauren schwefligsauren Alkalien liess sich eine krystallisirte Verbindung nicht herstellen.

Bei der Dampfdichtebestimmung lieferten 0.116 g 19.5 ccm Dampf bei 741 mm Druck und einer Temperatur von 12° C. Daraus ergiebt sich die Dampfdichte (auf Luft als Einheit) = 4.93, während die Formel des einfachen Moleküls:

$$C_8H_9 - CO - CH_3$$

eine Dampfdichte = 5.13 repräsentirt.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C	80.67	81.08 pCt.
H	8.35	8.1 »

Unsere erste Absicht, durch Condensation des Acetoparaxylons ein sechsfach methylirtes Triphenylbenzol zu gewinnen, hat sich leider bis jetzt nicht realisiren lassen. Eine ganze Reihe von Versuchen, bei denen theilweise zwei Monate lang täglich Salzsäuregas durch das erwärmte Keton nach der von Engler und Siats gegebenen Vorschrift[1]) geleitet wurde, führte bis jetzt noch zu keiner Spur einer krystallisirten Substanz.

Nicht weniger resultatlos sind bis heute unsere Versuche verlaufen, durch Einwirkung von Natriumamalgam das entsprechende Pinakon zu erhalten; doch haben wir die Hoffnung noch nicht aufgegeben, bei Fortsetzung dieser Versuche doch schliesslich zu dem gewünschten Resultat zu gelangen.

Die Oxydation des Ketons geht unter der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.12) glatt und elegant vor sich; schon nach dreistündigem Kochen ist bei Anwendung von 5—10 g die Reaction beendet, und dieses giebt sich durch das plötzliche Eintreten eines starken Stossens der Flüssigkeit zu erkennen. Mehr als 10 g auf einmal für diese Reaction zu verwenden, dürfte nicht empfehlenswerth sein. Es sind unter diesen Umständen wesentlich zwei Säuren entstanden, von denen die eine, die in weitaus vorwiegender Menge gebildet ist, zum Theil in den Hals des Reactionsgefässes resp. in das auf dasselbe aufgesetzte Kühlrohr sublimirt ist. Die beiden Säuren lassen sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen.

[1]) Siats: Triphenylbenzol: Inaug.-Dissert. Freiburg 1878, S. 10ff.

Die dabei mit Wasserdampf abdestillirende Säure ist die von Jacobson aus dem Brom-*p*-Xylol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther dargestellte sogenannte Isoxylylsäure[1]), für die wir, um ihre Zusammensetzung besser zu charakterisiren, die Bezeichnung Orthoallometadimethylbenzoësäure vorschlagen möchten.

Die gereinigte Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether etc. dagegen leicht löslich und schmilzt constant bei 130° (uncorr.).

Eine mit derselben ausgeführte Analyse führte zu folgendem gut stimmenden Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	71.9	72.0 pCt.
H	7.2	6.6 »

Die nicht flüchtige Säure bildet ein im Wasser fast unlösliches Krystallpulver, welches beim Erhitzen bis über 330° noch nicht schmilzt, sondern bei dieser Temperatur unter Bräunung nur zusammensintert.

Die Analyse dieser Säure stimmt genau zu der Formel einer einfach methylirten Phtalsäure:

	Gefunden	Berechnet
C	59.87	60.0 pCt.
H	4.9	4.4 »

Das in Wasser ziemlich leicht lösliche, in ganz kleinen Nädelchen erhaltene Barytsalz ergab nach dem Trocknen einen Barytgehalt von 43.4 pCt., während die Formel eines methylphtalsauren Baryums 43.5 pCt. berechnen lässt.

Nach allen seinen Eigenschaften scheint dieses Phtalsäurederivat nicht mit der von Jacobson (l. c.) aus der Orthoallometadimethylbenzoësäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten, von ihm als β-Xylidinsäure bezeichneten Methylisophtalsäure identisch zu sein. Doch müssen wir uns weitere Untersuchung zur Beantwortung dieser Frage vorbehalten.

Führt man die Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.12) im eingeschmolzenen Rohr unter Erwärmung auf 150° C aus, so verläuft dieselbe genau in dem nämlichen Sinn, nur dass unter diesen Umständen die Menge der ersten Oxydationsstufe, der Dimethylbenzoësäure, zurücktritt, dagegen die zweite Oxydationsstufe, die Methylphtalsäure, in vorwiegender Menge erhalten wird.

Für die Einwirkung der Salpetersäure steht also unzweifelhaft fest, dass sich ihre oxydirende Wirkung zuerst auf die Keton-

[1]) Diese Berichte XIV, 2111.

bindung wirft und, indem die aus dem Acetylrest herrührende Methylgruppe als Kohlensäure abgespalten wird, den Carbonylrest des Acetyls in die Carboxylgruppe überführt. Das gleiche erfolgt, wenn man mit einem Gemisch von Schwefelsäure und chromsaurem Kali in ziemlich verdünnter Lösung oxydirt. In concentrirterer Lösung dagegen, ebenso wie unter der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung, erfolgt weitergehende Verbrennung des Ketons.

Auch mit übermangansaurem Kali werden, wenn dessen verdünnte Lösung in der Wärme zur Einwirkung kommt, die nämlichen Producte gebildet. Von besonderem Interesse aber dürfte es sein, dass es gelingt, unter Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte die Oxydation so zu mässigen, dass ohne jede Abspaltung der an die Ketongruppe gebundene Methylrest zu Carboxyl oxydirt wird und so also eine α-Ketonsäure entsteht, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des Ketons unverändert enthält.

Diese Ketoncarbonsäure, wir nennen sie *p*-Xylylglyoxylsäure, $\frac{CH_3}{CH_3}>C_6H_3-CO-CO_2H$, wird in ziemlich reichlicher Ausbeute erhalten, wenn man zu der Lösung von 31.6 g Permanganat in 3—4 Liter Wasser 15 g des Ketons giebt und die Mischung — die gerade 3 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Keton repräsentirt — etwa eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt. Freilich bleibt unter diesen Umständen ein kleiner Theil des Ketons unangegriffen, aber man erhält doch immer etwa das gleiche Gewicht des angewandten Ketons an der neuen Säure.

Die *p*-Xylylglyoxylsäure wird aus ihren Salzen durch Säuren als ein dickflüssiges, gelbgefärbtes Oel abgeschieden, das bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu einer krystallinisch strahligen Masse erstarrt, die jedoch an der Luft, auch im Eisschrank wieder zerfliesst, also Wasser aufzunehmen scheint.

Die krystallisirte, zwischen Fliesspapier schnell abgepresste Säure schmilzt zwischen 70 und 80° C. Sie ist nur sehr wenig löslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern spaltet sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (etwa über 200°) in Kohlensäure und den Aldehyd der oben beschriebenen Dimethylbenzoësäure, der an dem charakteristischen Bittermandelölgeruch, welcher auch beim Zersetzen ganz geringer Mengen unverkennbar auftritt, leicht erkannt wird.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt die neue Ketonsäure einen zinnoberrothen, in Wasser unlöslichen Farbstoff, der sich in

Alkalien mit fuchsinrother Farbe auflöst und aus diesen Lösungen mit Säuren wieder ausgefällt wird.

Salpetersäure oxydirt die Säure glatt in die oben beschriebene Dimethylbenzoësäure. Da die Säure nicht wohl im krystallisirten Zustand zur analytischen Untersuchung zu bringen sein dürfte, so haben wir uns vor der Hand darauf beschränkt, die Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse des Silbersalzes festzustellen. (Siehe weiter unten.)

Das Natron- und Kalisalz sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; bei ihrer Darstellung muss jeder Ueberschuss von Alkali und Hitze vermieden werden, und ebenso muss die wässrige Lösung der neutralen Salze von einer bestimmten Concentration an mit Vorsicht zur Trockne gebracht werden, da sonst gar leicht Zersetzung, an dem Auftreten des Aldehydgeruchs wahrnehmbar, erfolgt.

Beide Alkalisalze wurden nur durch Eindunsten ihrer Lösungen in undeutlich krystallisirten Krusten erhalten.

Das Kalksalz, $(C_8H_9 - CO - CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt nach vorsichtigem Einengen der Lösung beim Erkalten in, aus kleinen Nädelchen gebildeten, Rosetten.

Gefunden wurden 12.1 pCt. H_2O (beim Trocknen auf 120^0 C.), berechnet: 12.0 pCt. H_2O. Das entwässerte Salz liess dann finden Ca = 10.07 pCt., während die Formel 10.16 pCt. Ca verlangt.

Das Baryumsalz, $(C_8H_9 - CO - CO_2)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt ebenfalls in kleinen, zu verfilzten Aggregaten zusammengelagerten Nadeln, die im Wasser nicht sehr leicht löslich sind.

Beim Erhitzen auf 120^0 C. wurde ein Verlust von 17.8 pCt. erhalten: 6 Molekülen Krystallwasser entspricht ein Verlust von 18.0 pCt.

p-Xylylglyoxylsaures Silber, $C_8H_9 - CO - CO_2Ag$, fällt beim Zusammenkommen der Lösung eines der beschriebenen neutralen Salze mit salpetersaurem Silber als weisser, krystallinischer Niederschlag, der schnell abfiltrirt und, vor dem Licht geschützt, getrocknet werden muss. — Bei den analytischen Bestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	42.08	42.1 pCt.
H	3.34	3.1 »
Ag	38.1	38.6 »

Mit den meisten Schwermetallen bildet die Xylylglyoxylsäure mehr oder weniger schwerlösliche Salze.

Der Aethyläther, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung wird Xylylglyoxylsäure in eine neue, in Wasser leicht lösliche Säure — vermuthlich die *p*-Xylyloxyessigsäure: $C_8H_9-CHOH-COOH$ — übergeführt, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Auch die Perkin'sche Reaction der α-Ketoncarbonsäuren tritt mit voller Sicherheit ein. Nach längerem Erhitzen konnten wir aus der dunkelbraun gefärbten Reactionsmasse (2 Thl. Xylylglyoxylsäure, 5 Thl. Essigsäureanhydrid, 5 Thl. Natriumacetat) eine neue Säure isoliren, die in Nadeln krystallisirend in heissem Wasser, Aether und Petroleumäther ziemlich leicht löslich ist und bei 132° C. (uncorr.) schmilzt. Offenbar ist diese Säure die nach der Theorie zu erwartende Dimethylzimmtsäure; sie sublimirt oberhalb ihres Schmelzpunktes in feinen, kurzen Nadeln. Wir hoffen in Bälde Näheres über dieselbe mittheilen zu können.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass ich auch die Acetylverbindungen des meta- und ortho-Xylols habe darstellen lassen, und dass die Untersuchungen über die Oxydationsproducte auch dieser Ketone im hiesigen Laboratorium von Hrn. Gärtner und Hrn. Claussen fortgesetzt werden.

Freiburg, den 3. Juli 1885.

---

368. Nicolaus von Klobukow: Ueber eine neue Methode zur quantitativen (maassanalytischen) Bestimmung des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Das im Folgenden zu beschreibende Verfahren verfolgt den Zweck, die Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels in sämmtlichen durch Säuren zersetzbaren Schwefelverbindungen auf maassanalytischem Wege zu ermöglichen.

Bekanntlich bedient man sich zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes in den oben genannten Verbindungen der sogenannten »Oxydationsmethode«, bei welcher die bei der Zersetzung der Substanz auftretenden Producte (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel im elementaren Zustande) durch kräftige Oxydationsmittel, wie Brom, rauchende Salpetersäure etc. zu Schwefelsäure oxydirt werden und diese letztere als Baryumsulfat gewogen wird.

Diese Methode ist bei genauer Ausführung unzweifelhaft eine sehr gute; allein wegen der Schwierigkeiten und Umständlichkeiten, welche die Oxydation bietet, und die jeder zur Genüge kennt; ferner wegen der bekannten Eigenschaft des $BaSO_4$, gewisse fremde Salze hartnäckig zurückzuhalten, erfordert das Verfahren eine besondere Geschicklichkeit des Arbeitenden und nimmt eine geraume Zeit in Anspruch.

Das folgende Verfahren vermeidet fast in allen Fällen diese Uebelstände und soll deshalb kurz beschrieben werden.

Es treten, wie bekannt, als Zersetzungsproducte der Schwefelverbindungen durch Säuren[1]): Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefel und in einigen besonderen Fällen Schwefelsäure auf; unter diesen Zersetzungsproducten nun ist es der Schwefelwasserstoff, dessen quantitative Bestimmung durch Titration mit Jod nach den Methoden von Dupasquier und Bunsen sich am leichtesten und bequemsten durchführen lässt. Es belehrten mich aber eigene, bei einer anderen Gelegenheit angestellte Versuche, dass durch Wasserstoff in statu nascendi nicht nur die Schwefligsäure, sondern auch der durch Zersetzung einiger Schwefelverbindungen sich ausscheidende elementare Schwefel, unter gewissen Bedingungen, sich vollständig quantitativ in Schwefelwasserstoff überführen lässt.

Das Princip meiner Methode besteht demnach in der Reduction der Zersetzungsproducte der Schwefelverbindungen durch Säuren (bis auf die Schwefelsäure, welche, falls vorhanden, auf gewöhnlichem Wege bestimmt wird) zu Schwefelwasserstoff und dessen darauf folgender jodometrischen Bestimmung.

Die Ausführung des Versuches ist wie folgt:

Es wird die zu untersuchende Schwefelverbindung in einem geschlossenen Gefässe bei Gegenwart von Zink und Salzsäure zersetzt. Die in einigen Fällen als das eine Endproduct der Zersetzung auftretende Schwefelsäure bleibt im Zersetzungsapparate und wird mit der schon in der ursprünglichen Substanz vorhanden gewesenen

---

[1]) Zur Orientirung mögen die hier in Betracht kommenden Zersetzungen angeführt werden:

1. $Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S$.
2. $Na_2S_n + 2HCl = 2NaCl + H_2S + S_{n-1}$.
3. $Na_2SO_3 + 2HCl = SO_2 + H_2O + 2NaCl$ (schweflige Säure).
4. $Na_2S_2O_3 + 2HCl = SO_2 + S + H_2O + 2NaCl$ (unterschweflige Säure).
5. $Na_2S_2O_6 + 2HCl = SO_2 + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Dithionsäure).
6. $Na_2S_3O_6 + 2HCl = SO_2 + S + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Trithionsäure).
7. $Na_2S_4O_6 + 2HCl = SO_2 + 2S + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Tetrathionsäure).
8. $Na_2S_5O_6 + 2HCl = SO_2 + 3S + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Pentathionsäure).

Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt, während der als das andere Endproduct der Zersetzung stets auftretende Schwefelwasserstoff in passende Absorptionsapparate gelangt, die mit einer titrirten Jodlösung gefüllt sind, deren Ueberschuss nach der Operation zurücktitrirt wird.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich des folgenden Apparates:

Ein geräumiger (etwa 500 cbc fassender) Kolben, in welchem die Zersetzung der Substanz geschah, ward einerseits mit den Absorptionsapparaten, andererseits, mittelst einer bis zum Boden reichenden Röhre, mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate verbunden; ein Kugeltrichter mit Glashahn besorgte die Zuführung der zur Zersetzung angewendeten Säure (Salzsäure).

Was die Absorptionsapparate anlangt, so bestanden sie der Reihe nach aus: 1) einem ziemlich grossen Kolben, in welchem die Gaszuleitungsröhre aus dem Zersetzungskolben bis zum Boden reichte, und welcher die Hauptmenge der titrirten Jodlösung enthielt, 2) aus einem ebenfalls mit titrirter Jodlösung angefüllten Liebig'schen Kaliapparat und 3) aus einem zweiten mit Jodkaliumlösung angefüllten Kaliapparat, in welchem die etwa aus dem vorigen Apparate mitgerissenen Joddämpfe absorbirt werden sollten.

Um nun die Verwendbarkeit der Methode einer Prüfung zu unterwerfen, unternahm ich unter Einhaltung gewisser weiter unten zu beschreibenden Bedingungen Controllversuche mit Verbindungen, bei welchen die öfters genannten Zersetzungsproducte einzeln oder neben einander auftreten, und zwar waren dies: Mehrfachschwefelkalium, schwefligsaures Natrium und unterschwefligsaures Natrium. Zur Controlle diente jedesmal die Bestimmung des Gesammtschwefels in einer gleichen Portion der Lösung mittelst der »Oxydationsmethode«; bei dem unterschwefligsauren Salz ausserdem eine directe Titration mit Jod nach der bekannten Methode von Bunsen.

Die Controllversuche ergaben folgende als höchst befriedigend zu bezeichnende Resultate:

I. Analyse des Mehrfachschwefelkaliums.

In gleichen Volumtheilen (20 ccm, enthaltend 0.3168 g Substanz, berechnet auf $(K_2S)_2S$) einer frisch bereiteten Lösung war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

a) Nach der »Oxydationsmethode« . . 0.1207.
b) Nach der zu prüfenden Methode . . 0.1213.

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Verbindung, erhalten wir in

a) . . . . 38.09 pCt.
b) . . . . 38.28 »

Das Mehrfachschwefelkalium wurde auf den einfach gebundenen Schwefel in der Weise geprüft, dass es im oben beschriebenen Apparate durch Salzsäure (bei Abwesenheit von Zink) zersetzt wurde; dabei betrug die Menge des als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefels in einer gleichen Portion (20 ccm) der zu analysirenden Flüssigkeit:

0.0722 g.

Es war somit meine Substanz eine der oben angegebenen Formel annähernd entsprechende Mehrfachschwefelverbindung.

II. Analyse des schwefligsauren Natriums.

In gleichen Volumtheilen (10 ccm, enthaltend 1.0513 g Substanz, berechnet auf Na_2SO_3, $7H_2O$) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

a) Nach der »Oxydationsmethode» . . 0.1335.

b) Nach der zu prüfenden Methode . . {0.1341. 0.1338.

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Verbindung, erhalten wir in:

a) . . . 12.69 pCt.

b) . . . {12.75 » 12.72 »

Die von mir angewendete Substanz war nicht ganz frei von mechanisch beigemengtem Wasser, sonst aber chemisch rein, an der Luft getrocknet und enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 95.02 pCt. der Verbindung Na_2SO_3, $7H_2O$ [1]).

III. Analyse des unterschwefligsauren Natriums.

In gleichen Volumtheilen (10 ccm, enthaltend 0.3739 g Substanz, berechnet auf $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

a) Nach der »Oxydationsmethode» . . 0.0962.

b) Nach der directen jodometrischen Bestimmung . . . . 0.0965.

c) Nach der zu prüfenden Methode . . 0.0966.

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Verbindung, erhalten wir in:

a) . . . . 25.73 pCt.

b) . . . . 25.81 »

c) . . . . 25.83 »

---

[1]) Es krystallisirt bekanntlich das schwefligsaure Natrium je nach der Temperatur mit 6, 8, ja sogar 10 Molekülen Wasser.

Die von mir angewendete Substanz war in etwas feuchtem Zustande; sie enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 96.13 pCt. der Verbindung $Na_2 S_2 O_3$, $5 H_2 O$.

Ich gehe nunmehr zur Erläuterung der praktischen Ausführung des Verfahrens über. Was zunächst die Bedingungen anlangt, bei welchen die schweflige Säure und der bei der Zersetzung mit Säuren sich ausscheidende elementare Schwefel durch nascirenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt werden, so sind sie erfahrungsgemäss folgende.

1. Schweflige Säure wird durch nascirenden Wasserstoff aus nicht besonders concentrirten Flüssigkeiten bei Abwesenheit von Luft bei gewöhnlicher Temperatur (noch besser beim gelinden Erwärmen) leicht und vollständig, ohne Bildung von Schwefelsäure, in Schwefelwasserstoff übergeführt[1]).

2. Der durch Zersetzung einiger Schwefelverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren bei Gegenwart von nascirendem Wasserstoff ausgeschiedene Elementarschwefel wird in Lösungen von mittlerer Concentration unter Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur (besser bei einer geringen Abkühlung der Flüssigkeit) vollständig zu Schwefelwasserstoff reducirt. [2])

Was die

Praktische Ausführung der Methode

anbelangt, so besteht sie auf Grund der angeführten Bedingungen in Folgendem: In den Zersetzungskolben wird eine gewisse Menge granulirten, schwefel- und arsenfreien Zinks und die abgewogene Menge der Substanz (bezw. Lösung derselben) hineingebracht und mit einer passenden Menge Wasser verdünnt. Alsdann verschliesst man den Kolben, verbindet ihn mit den übrigen Apparaten und leitet etwa 10 Minuten lang Wasserstoff durch, um die Luft zu vertreiben, worauf man mit der Zersetzung beginnen kann. [3])

---

[1]) Siehe darüber auch die Versuche von Fordos und Gélis: Journ. für pract. Chem. 29, 79 u. f.

[2]) Eine kurze Andeutung über die Möglichkeit einer solchen Reduction fand ich in Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie 6. Aufl., 1. Bd., S. 216, ferner in Graham-Otto's Lehrbuch d. anorg. Chemie 4. Aufl., 1. Abth., S. 603. Bekannt ist ferner, dass bei der Elektrolyse von Wasser, welches fein zertheilten Schwefel suspendirt enthält, sich Schwefelwasserstoff bildet.

[3]) Was die Menge des anzuwendenden Zinks anbelangt, so muss es selbstverständlich stets in einem Ueberschusse vorhanden sein; andererseits ist eine zu grosse Menge von Zink nachtheilig, weil eben zur vollständigen Auflösung desselben eine längere Zeit in Anspruch genommen wird. Es ist deshalb

Man beachte dabei folgende zwei Fälle.

I. Fall.

Tritt als Zersetzungsproduct Schwefel allein oder neben der schwefligen Säure u. s. w. auf, so stellt man unter den Zersetzungskolben eine Schale mit kaltem Wasser oder ein Gefäss mit continuirlichem Wasserzufluss und leitet die Zersetzung zunächst möglichst langsam ein; man beobachtet dabei (bei klaren Lösungen), wie sich die Flüssigkeit in Folge der Schwefelausscheidung milchig trübt, dann aber allmählich diese Trübung verschwindet und die Lösung wasserhell wird. Ist dieses Stadium der Zersetzung erreicht, was etwa nach 20—25 Minuten der Fall ist, so entfernt man die Kühlvorrichtung, giebt mehr Säure zu und beschleunigt die Auflösung des überschüssigen Zinks durch gelindes Erwärmen; hat sich das Zink vollständig aufgelöst, so erhitzt man den Kolben einige Zeit bis auf 70—80°. Gleichzeitig verstärkt man den Wasserstoffstrom (welcher, so lange noch Zink vorhanden ist, nicht stark zu sein braucht), wodurch die Flüssigkeit im Zersetzungskolben in lebhaftere Bewegung versetzt wird, was einerseits die Entfernung der letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit beschleunigt, andererseits aber ein etwaiges Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit in den Zersetzungskolben bei einer Abkühlung dieses letzteren unmöglich macht.

II. Fall.

Tritt bei der Zersetzung der zu analysirenden Schwefelverbindung kein Schwefel, sondern nur schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auf, so wird die Abkühlung des Zersetzungskolbens entbehrlich; man leitet die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ein und beschleunigt sie später durch schwaches Erhitzen. Im Weiteren verfährt man genau so, wie das im I. Falle angegeben wurde.

Es ist rathsam, bevor man den Versuch unterbricht, sich mittels einer Probe mit Bleipapier zu überzeugen, ob der Schwefelwasserstoff gänzlich aus dem Zersetzungskolben vertrieben ist, welche Probe man etwa an der Verbindungsstelle zwischen der Gasableitungsröhre und dem ersten Absorptionsapparate vornimmt.

Die Dauer des ganzen Versuches ist in der Regel 1½—2 Stunden; nach Vollendung desselben werden die Absorptionsapparate in ein gemeinschaftliches Gefäss entleert und der Ueberschuss der Jodlösung mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitrirt. Die Flüssigkeit im Zersetzungskolben enthält nun sämmtliche Schwefelsäure, welche als

---

rathsam, durch einen kleinen qualitativen Vorversuch die erforderliche Menge des Zinks annähernd zu bestimmen, wobei man zugleich über den Verlauf der ganzen Reaction ein Urtheil bekommt.

Zersetzungsproduct der gegebenen Substanz auftreten konnte, sowie die in dieser letzteren ursprünglich vorhandene Schwefelsäure; man bestimmt sie in bekannter Weise als Baryumsulfat. Als Maassflüssigkeiten dienen Zehntel-Normallösungen von Jod und unterschwefligsaurem Natrium, welche auf einander genau eingestellt sind; die zur Zersetzung dienende Salzsäure ist von der Concentration 1 : 1 zu nehmen. [1])

Belegversuche.

Um die Anwendbarkeit der geschilderten Methode einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wurde eine grössere Reihe von Analysen verschiedener Schwefelverbindungen vorgenommen. Ausser den bereits oben angeführten Analysen von Mehrfachschwefelkalium, schwefligsaurem Natrium und unterschwefligsaurem Natrium mögen an dieser Stelle noch die Analyse eines dithionsauren Salzes, sowie die eines tetrathionsauren angegeben werden. Auf letztgenannte Verbindung richtete ich mein besonderes Augenmerk, weil bei der verhältnissmässig schwierigen Zersetzbarkeit der tetrathionsauren Salze durch Salzsäure die Anwendbarkeit der Methode für diese Schwefelverbindungen zweifelhaft scheinen könnte.

IV. Analyse des dithionsauren Kaliums.

In gleichen Volumtheilen (20 ccm, enthaltend 0.3871 g Substanz berechnet auf $K_2S_2O_6$) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

a) Nach der Oxydationsmethode 0.1041
b) Nach der zu prüfenden Methode als Summe des als Schwefelwasserstoff entwichenen und des als Schwefelsäure im Zersetzungskolben zurückgebliebenen Schwefels . . 0.1044

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Substanz, erhalten wir in:

a) 26.89 pCt.
b) 26.96 »

[1]) War der zu untersuchenden Schwefelverbindung ein unlöslicher, fremder Körper beigemengt, so dass man den Gang der Zersetzung mit dem Auge nicht verfolgen konnte, und hat man irgend einen Grund zu vermuthen, dass sich im Rückstande noch etwa unreducirter, elementarer Schwefel befindet, so untersuche man den genannten Rückstand mikroskopisch auf Schwefel. Ferner richte man sein Augenmerk auf die nach dem Auflösen des Zinks etwa zurückbleibenden Kohletheilchen, welche, wie mich bei einigen misslungenen Versuchen die Beobachtung lehrte, mit Vorliebe die Schwefeltheilchen zurückhalten.

Die angewandte, chemisch reine, jedoch etwas feuchte Substanz enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 92.76 pCt. der Verbindung $K_2S_2O_6$.

Beim Vergleichen der Summanden, welche die Mengen des als Schwefelsäure und des als Schwefelwasserstoff bestimmten Schwefels ausdrücken, ergab sich, dass sie, der Theorie widersprechend, einander nicht gleich sind, sondern sich von einander um einige Procente unterscheiden — eine Erscheinung, mit deren näherer Erforschung ich mich gegenwärtig beschäftige.

V. Analyse des tetrathionsauren Natriums.

In gleichen Volumtheilen (20 ccm, enthaltend 0.2389 g Substanz berechnet auf $Na_2S_4O_6$) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

a) Nach der Oxydationsmethode 0.1117
b) Nach der zu prüfenden Methode als Summe des als Schwefelwasserstoff entwichenen und des als Schwefelsäure im Zersetzungskolben zurückgebliebenen Schwefels . . 0.1122

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Substanz, erhalten wir in:

a) 46.75 pCt.
b) 46.96 »

Die angewendete Substanz wurde von mir chemisch rein dargestellt und über Schwefelsäure getrocknet; sie enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 98.59 pCt. der Verbindung $Na_2S_4O_6$, war also nicht vollständig wasserfrei.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Methode für sämmtliche durch Säuren zersetzbare Schwefelverbindungen Anwendung finden kann und zwar bei Schwefelmengen zwischen den Grenzen 0.005—0.150 g in der zu untersuchenden Verbindung.

Einen Umstand möchte ich noch zum Schluss hervorheben. Es zeigte sich nämlich fast in allen Fällen der Bestimmung nach meiner Methode im Vergleiche mit der »Oxydationsmethode« eine (zwar sehr kleine) positive Differenz der Resultate.

Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich wohl am wahrscheinlichsten dadurch erklären, dass selbst im sogenannten reinen Zink Spuren von Schwefel (Arsen) vorhanden sind, welche die Resultate etwas zu hoch ausfallen lassen; in zwei Fällen bekam ich mit Anwendung eines scheinbar chemisch reinen Zinks sogar etwas zu kleine Resultate. Zink allein im Apparate in grösseren Mengen zersetzt und auf Schwefelwasserstoff jodometrisch geprüft, zeigte Spuren der Bildung dieses letzteren.

Was die Anwendung der Methode für praktische Zwecke anlangt, so möchte ich z. B. auf die Bestimmung des Gesammtschwefels in schwefelhaltigen Laugen, Sodarückständen, ferner auf die Anwendung zur Analyse der Polysulfide des Ultramarins u. s. w. aufmerksam machen. Einige der letztgenannten Anwendungen werden zur Zeit im hiesigen Laboratorium einer Prüfung unterworfen.

Die in neuester Zeit von Osmond[1]) in Vorschlag gebrachte Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefels als Schwefelwasserstoff kann gewissermaassen als Ergänzung der eben geschilderten Methode für Verbindungen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden, dienen.

München, den 4. Juli 1885. Chemisches Laboratorium a. d. Kgl. technischen Hochschule.

---

369. Nicolaus von Klobukow: Ueber eine bequeme Darstellungsweise der Tetrathionsauren Alkalisalze.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Prüfung der von mir in Vorschlag gebrachten Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefels [2]) beschäftigte ich mich unter Anderem mit der Darstellung des tetrathionsauren Natriums, da ein fertiges Präparat mir nicht zur Verfügung stand. Es gelang mir nach mehreren Versuchen eine höchst einfache und so zu sagen elegante directe Darstellungsweise der genannten Verbindung ausfindig zu machen, die ich an dieser Stelle kurz beschreiben möchte. Meine Darstellungsmethode beruht auf der Bildung der Tetrathionsäure nach der bekannten einfachen Reaction von Fordos und Gélis, [3])

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ,$$

welche bereits von den genannten Chemikern, namentlich aber von Kessler[4]) vorgeschlagen wurde, jedoch in Bezug auf die Ausführung den übrigen, sonst durchweg umständlichen Methoden dennoch nachsteht.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. 43, 70. — Diese Berichte XVIII, Ref. 345.

[2]) s. d. vorherg. Abhandlung.

[3]) Journ. f. pract. Chem. 28, 471 u. f.

[4]) Journ. f. pract. Chem. 47, 33 u. f.

Die Hauptschwierigkeit liegt nämlich in der Trennung beider gebildeten Verbindungen: NaJ u. $Na_2S_4O_6$, bevor eine Zersetzung des letzteren eingetreten ist; concentrirte, wässerige Lösungen von tetrathionsauren Alkalisalisalzen sind besonders bei Gegenwart von Basen und fremden Salzen höchst unbeständig. Kessler und andere nehmen an, dass bei der hier stattfindenden Zersetzung, stets, unter Abspaltung eines Atoms Schwefel, die Bildung der Trithionsäure vor sich gehe, dass also keine schweflige Säure aufträte; sein Verfahren nun (siehe a. o. O.) besteht in der systematischen Trennung des beim Einwirken von Jod auf unterschwefligsaures Natrium in Lösungen sich bildenden Schwefels, tetrathionsauren Natriums und trithionsauren Natriums.

Bei meinen Versuchen kam ich auf einen Kunstgriff, bei dessen Anwendung auch nicht die geringste Spur von Zersetzung des tetrathionsauren Salzes sich wahrnehmen liess. Vermischt man nämlich die in aequivalenten Mengen vorhandenen trockenen Substanzen mit einander und lässt sie dann, durch Zusatz von ganz wenig Wasser, auf einander einwirken, d. h. mit anderen Worten: lässt man die Auflösung und gegenseitige Einwirkung von Jod und unterschwefligsaurem Natrium gleichzeitig vor sich gehen, so lässt sich in diesen Flüssigkeiten von der denkbar grössten Concentration innerhalb der ersten 5 — 10 Minuten keine Spur von Zersetzung wahrnehmen. Bringt man nun das Gemisch der beiden Verbindungen möglichst concentrirt in Alkohol hinein, so fällt dabei sofort das tetrathionsaure Salz fast vollständig als fein krystallinischer Niederschlag aus, während das Jodnatrium grösstenteils sich in Alkohol auflöst bezw. durch Auswaschen mit Alkohol von dem tetrathionsauren Natrium getrennt wird.

Die Ursache der raschen Zersetzung des tetrathionsauren Salzes beim Verfahren von Kessler liegt auf der Hand: er vermischt bereits vorhandene Lösungen von Jod und unterschwefligsaurem Salz, wobei Wärme entwickelt wird;[1] bei mir entsteht eine bedeutende Temperaturerniedrigung ($5^0 — 8^0$), weil nämlich die bei der Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium verbrauchte Wärme grösser ist als die Reactionswärme bei der Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natrium; die Wirkung des

---

[1] In der Originalabhandlung von Kessler (a. o. O p. 34.) lesen wir unter Anderem, wenn »durch sehr allmähliges Zusetzen von Jod zur concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Salz eine zu starke Erwärmung verhütet wird, so zerfällt nur ein geringer Theil des tetrathionsauren Salzes in Trithionsäure und Schwefel« etc. Also wusste auch Kessler um die Bedingungen der Zersetzung.

Alkohols, in welchem das tetrathionsaure Sals unlöslich ist, bedarf keiner näheren Erläuterung.

Die Darstellung selbst besteht im Folgenden:

Fein zerriebenes Jod und unterschwetlichsaures Alkali werden in eine gemeinschaftliche Schale gebracht, man gibt möglichst wenig Wasser zu und zerreibt das Gemisch, bis die Auflösung eingetreten ist; nun setzt man von der einen oder anderen Verbindung kleine Portionen zu, bis der Sättigungspunkt nahezu eingetreten ist, (was an der auftretenden gelben Jodfärbung zu erkennen ist) und bringt die syropdicke Flüssigkeit in eine Flasche mit Alkohol hinein. Es fällt sofort das tetrathionsaure Salz als schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus; verschwindet beim Schütteln die Jodfärbung, so setzt man noch etwas Jod zu, bis die Jodfärbung beim Schütteln und einigem Stehen nicht verschwindet. Haben wir unter den angeführten Bedingungen gearbeitet, so gewährt uns die bleibende Jodfärbung die Ueberzeugung, dass weder überschüssiges unterschwefligsaures Natrium vorhanden ist, noch irgend eine Zersetzung unter Auftreten von SO_2 stattgefunden hat. Nach 2 — 3 Stunden Stehen bringt man den Niederschlag auf ein Filter, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis keine Reaction auf Jodnatrium im Filtrate (bezw. in einer Probe des Niederschlags) nachzuweisen ist; alsdann wird der Niederschlag in lauwarmem Wasser aufgelöst, (er löst sich vollständig auf, keine Spur von Schwefel hinterlassend!) und krystallisirt unter Zusatz von Alkohol im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure aus.

Noch ein Wort möchte ich über die Meinung von Kessler bezüglich der Zersetzung der tetrathionsauren Salze in concentrirten Lösungen anfügen. Wie oben angeführt, ist der genannte Forscher der Meinung, dass sich dabei nur Schwefel und trithionsaures Salz bilden; meine wiederholt angestellten Beobachtungen stimmen mit solch einer Auffassung durchaus nicht überein. Ich bekam stets, sowohl in concentrirten Lösungen als in Lösungen von mittlerer Concentration, nach einigem Stehen des Gemisches von Jod und unterschwefligsaurem Natrium in aequivalenten Mengen neben der Ausscheidung von Schwefel auch das Auftreten von schwefliger Säure. Diese Thatsache beweist aber, dass die Zersetzung weiter geht, als es Kessler vermuthet und bietet somit das Verfahren, wie er es angiebt, keine Garantie für die Reinheit des dargestellten tetrathionsauren Salzes.

München, den 6. Juli 1885. Chemisches Laboratorium a. d. Kgl. technischen Hochschule.

370. G. Lunge: Ueber die Analyse von übermangansaurem Kali und Braunstein durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der »Chemischen Industrie«, Juni 1885, S. 161, habe ich eine Methode beschrieben, um den Titer einer Chamäleonlösung ohne Waage, Gewichte oder Substanz von bekannter quantitativer Zusammensetzung genau zu bestimmen, nämlich durch Behandlung des mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleons mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und Messen des entbundenen Sauerstoffgases, von welchem genau die Hälfte auf das Chamäleon kommt, im »Nitrometer«. Ich glaubte diese Methode nicht nur als eine äusserst bequeme, in wenigen Minuten auszuführende, sondern auch als eine sehr genaue empfehlen zu dürfen, auf Grund von a. a. O. ausgeführten Beleganalysen.

Seitdem bin ich durch einen Auszug in diesen Berichten (Referate S. 367) auf eine Arbeit von Martinon aufmerksam gemacht worden (Bull. Soc. Chim., 20. April 1885, t 43, p. 355), welche mit Obigem im Widerspruche steht. Martinon giebt an, dass, wenn man zu einer angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine solche von Kaliumpermanganat setze, der sämmtliche Sauerstoff des ersteren frei werde, was für analytische Zwecke auf dasselbe hinauskommt, als was man sonst annimmt, nämlich dass der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zusammen mit einer genau gleichen Menge von activem Sauerstoff des Chamäleons frei wird. Bekanntlich hat man diese Reaction schon längst zur Titrirung des Wasserstoffsuperoxyds mittelst Chamäleons angewendet, was Martinon noch einmal in Vorschlag bringt, ohne zu erwähnen, dass es schon bekannt sei. Ich meinerseits hatte vorgeschlagen, statt einer Titrirung mit der Bürette vielmehr den entwickelten Sauerstoff im Nitrometer zu messen und die Hälfte davon dem Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben, wobei man den Titer des Chamäleons gar nicht zu kennen braucht, ja statt desselben ganz ebenso gut eine Chlorkalklösung anwenden kann, wenn nur Chamäleon oder Chlorkalk im Ueberschusse sind.

Was also die Analyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Chamäleon betrifft, so existirt kein Widerspruch zwischen Martinon und mir. Nun hatte ich aber angegeben, dass umgekehrt auch Chamäleon (wie auch Chlorkalk und Ferricyankalium) sich durch Behandlung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und Messen des entwickelten Sauerstoffs im Nitrometer analysiren lasse, und dass in diesem Falle der active Sauerstoff des Chamäleons genau die Hälfte des entwickelten Gases ausmache. Martinon aber sagt, dass, wenn man saures Wasserstoffsuperoxyd zu neutralem Permanganat, oder reines Wasser-

stoffsuperoxyd zu saurem Permanganat setze, sich ein Niederschlag von Mangandioxyd bilde, indem das zuerst gebildete Manganoxydulsalz auf das Permanganat einwirke. Es würden also aus $6\,KMnO_4 + 9\,H_2O_2$ nur 18 O entwickelt, während nach meiner Angabe aus $6\,KMnO_4$: 30 O entstehen, wovon 15 auf die $6\,KMnO_4$ kommen, indem natürlich $15\,H_2O_2$ in Reaction treten.

Martinon giebt keine einzige Beleganalyse an und scheint seine Gleichungen nur nach einer qualitativen Reaction aufgestellt zu haben, welche auch ich öfters bemerkt, aber einfach als fehlerhaften Versuch interpretirt habe und noch interpretire. Wenn man nämlich das Chamäleon nur schwach ansäuert oder das Wasserstoffsuperoxyd nur sehr langsam zusetzt, so entsteht allerdings ein Niederschlag von (mehr oder weniger reinem) Mangandioxyd, welcher im ersteren Falle bleibend ist (beruht ja doch die u. A. von Volhard angegebene Manganbestimmung auf dieser Reaction!), aber auch bei stark saurem Chamäleon, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd anfangs nur in ungenügender Menge und erst später mehr davon zusetzt, nur langsam verschwindet. Wenn man aber, wie ich es vorgeschrieben habe, das Chamäleon mit einer genügenden Menge von Schwefelsäure versetzt und einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd durch Neigen des Glases auf einmal zugiebt, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, entfärbt sich vollständig und nach einigen Secunden Schüttelns ist sämmtlicher activer Sauerstoff des Chamäleons mit einer genau gleichen Menge von dem des Wasserstoffsuperoxyds entbunden, ganz wie ich es hingestellt habe. Dies wird nicht nur durch meine schon damals mitgetheilten Beleganalysen, sondern auch durch eine neue Reihe von Versuchen erwiesen, welche Hr. Alfred Biedermann für mich anzustellen die Güte hatte und wobei der Titer einer Chamäleonlösung sehr nahe übereinstimmend gefunden wurde, sei es, dass man ihn mit weichem Eisendraht im Ventilkolben oder mit Wasserstoffsuperoxyd im Nitrometer bestimmte. Im ersteren Falle fand man 1 ccm des Chamäleons = 0.00386 activen Sauerstoff, unter der Annahme, dass der Eisendraht 99.7 pCt. metallisches Eisen enthalte; im zweiten Falle in zwei völlig übereinstimmenden Versuchen 1 ccm Chamäleon = 0.00377 Sauerstoff. Da man hier nicht von Annahmen über den Gehalt des Eisendrahtes abhängig ist (Mohr'sches Salz oder Oxalsäure als Grundsubstanzen involviren bekanntlich noch grössere Fehlerquellen), so wird man die Nitrometerbestimmung für genauer halten dürfen. Bei meinen eigenen früheren Versuchen war die Uebereinstimmung zwischen beiden Methoden eine so gut wie vollkommene gewesen.

Ein noch bestimmterer Beweis dafür, dass bei Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd (und das war doch die von mir von vornherein aufgestellte Bedingung) die von mir und nicht die von Martinon angegebene Reaction eintritt, liegt darin, dass das Mangan-

dioxyd selbst in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd seinen activen Sauerstoff zugleich mit dem des Wasserstoffsuperoxyds abgiebt: $MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$. Sonderbarer Weise führt Martinon dies selbst vorher an, ohne zu beachten, dass dadurch sein später angeführter Schluss in Bezug auf das Permanganat hinfällig wird. Schon ehe Martinon's Abhandlung mir bekannt wurde, hatte ich die Idee gefasst, auch die Braunsteinanalyse vermittelst Wasserstoffsuperoxyds, also auch wieder ohne Waage, Gewichte oder Normalsubstanz, auszuführen. Die von Hrn. Biedermann ausgeführten Versuche haben nun gezeigt, dass dies in der That eine völlig genaue Analysenmethode ist. Feinst gepulverter, spanischer Braunstein zeigte bei der Bestimmung nach der Eisenvitriolmethode, wie sie in meinem Handbuche der Sodaindustrie II, 734, und in dem Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation S. 126 beschrieben ist: 62.1 und 62.3 pCt. MnO_2; im Nitrometer mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt: 62.2 und 62.4 pCt. MnO_2. Es dürfte also auch keine bequemere und genauere, dabei von Titersubstanzen ganz unabhängige, Methode existiren, als die hier vorgeschlagene. Dabei ist natürlich so zu verfahren, dass man den feinst gepulverten Braunstein im äusseren Raume des Zersetzungsfläschchens mit ganz verdünnter Schwefelsäure schüttelt, um etwa vorhandene kohlensaure Salze zu zersetzen, dann erst eine jedenfalls überschüssige Menge von Wasserstoffsuperoxyd in das innere Röhrchen giesst, das Fläschchen an das Nitrometer ansteckt, durch Neigen die Substanzen vermischt und so lange schüttelt, bis die Farbe des Rückstandes zeigt, dass die Zersetzung beendigt ist. Ganz ebenso kann man natürlich den regenerirten Braunstein des Weldon-Verfahrens analysiren.

Anhangsweise möchte ich den in der »Chem. Ind.« a. a. O. angeführten Substanzen, welche man mit Hülfe des Nitrometers analysiren kann, noch Zinkstaub und Ferrum reductum anreihen, bei denen der durch Säuren entwickelte Wasserstoff gemessen wird.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

371. Otto von der Pfordten: Zur Condensation der Blausäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 1407) erschienenen Mittheilung habe ich die Entstehung rother Lösungen aus Silbersalzen durch Reduction besprochen. Als ich nun Lösungen von Silberverbindungen in Cyankalium auf ihr Verhalten gegen saure Reductionsmittel prüfte, erhielt ich stark roth gefärbte, sehr beständige Lösungen. Bald erkannte ich jedoch, dass diese Farbe hier nicht von dem Silbersalz herrührt, sondern mit Cyankalium allein ganz ebenso zu erhalten und deren Entstehung keineswegs gerade an die Einwirkung von Reductionsmitteln geknüpft ist. Man erhält sie ganz allgemein, wenn man zu einer Cyankaliumlösung eine zu ihrer Zersetzung ungenügende Menge freier Säure zusetzt. Es entweicht Blausäure und beim Stehen färbt sich die Lösung gelb, später roth, endlich prachtvoll dunkel bordeauxroth; hierauf setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit nicht entfärbt wird. Man erhält die Reaction in der Kälte nur mit ganz concentrirter, am besten gesättigter Cyankaliumlösung; hat man sie aber vor dem Zusatz der freien Säure im Wasserbade angewärmt und setzt das Erwärmen danach fort, so treten Färbung und Niederschlag auch bei verdünnteren Lösungen und rascher auf.

Die Reaction wird mit allen Cyankaliumsorten des Handels erhalten, auch mit dem durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kali erhaltenen reinsten Handelsproduct[1]), welches ich zu allen ferneren Versuchen verwendete; ja aus siedendem verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Cyankalium verhielt sich ebenso; demnach ist die Ursache der Erscheinung nicht etwa in einer Verunreinigung durch einen fremden Körper zu suchen.

Als freie Säure können alle unorganischen und organischen Säuren dienen, welche Cyankalium zu zersetzen im Stande sind; sie entsteht ebenso mit wässeriger Blausäure. Daraus ergiebt sich, dass lediglich das Auftreten dieser letzteren die Ursache der Erscheinung ist; die Natur der Säure, durch welche Blausäure in Freiheit gesetzt wird, ist gleichgültig und es treten die Erscheinungen nur desshalb bei stärkeren Säuren rascher ein, weil sie die nöthige partielle Zersetzung des Cyankaliums leichter bewirken. Wir haben es also hier augenscheinlich mit einer Condensation der Blausäure zu thun.

[1]) Cyank. puriss. via hum. von Schuchardt in Görlitz.

Kocht man eine vollkommen gesättigte Lösung des reinsten Cyankaliums 6 Stunden lang im Wasserbad in einem Reagenzrohr, so scheidet sich allmählich festes Cyankalium ab, die überstehende Flüssigkeit aber färbt sich gelb bis roth. Es muss also freie Blausäure entstanden sein, wahrscheinlich durch die langedauernde Einwirkung der Kohlensäure der Luft.

Ganz ebenso, wie Säuren, wirken ferner deren Ammoniumsalze beim Kochen. Erhitzt man z. B. concentrirte Cyankalium- und Chlorammoniumlösungen, welche man gemengt hat, so tritt Röthung und Abscheidung ein, während Ammoniakgas entweicht. Es setzt sich in der Wärme Cyankalium und Chlorammonium partiell zu Chlorkalium und Cyammonium um; dieses zerfällt, Ammoniak entweicht, und die freie Blausäure lagert sich um. Freies Ammoniak ist ohne die geringste Einwirkung, auch in der Wärme; also ist es jedenfalls unbetheiligt an der Reaction des Chlorammoniums.

Besonders zu betrachten ist noch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankalium. Wallach[1]) hat auf diese Weise einen schwefelhaltigen, organischen Körper, das Chrysean, dargestellt. Allein der Schwefelwasserstoff kann auch lediglich als schwache Säure wirken und die neue Condensation bewirken, wie die anderen Säuren. Auch beim Arbeiten nach Wallach's Vorschrift erhält man eine rothe Lösung, wiewohl diess Wallach nicht hervorhebt; ganz leicht entsteht sie, wenn man Schwefelwasserstoff in eine warme Cyankaliumlösung einleitet. Beim Stehen lassen scheidet sich auch der braunschwarze Niederschlag aus, doch nur in geringer Menge; denn Schwefelwasserstoff ist eben nur eine schwache Säure und verdrängt Blausäure aus dem Cyankalium nur schwierig und langsam. Beide Reactionen verlaufen neben einander; unterbricht man das Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme Cyankaliumlösung, wenn die Flüssigkeit schön roth ist, und lässt jetzt stehen, so scheiden sich Wallach's gelbe Krystalle aus.

Mit Schwefelammonium kann man die rothe Reaction nicht erhalten, wie wohl mit den Ammoniumsalzen aller schwachen Säuren nicht. Es setzt sich eben Cyankalium auch in der Wärme nicht mit Schwefelammonium um und somit kann keine freie Blausäure entstehen, ohne welche die Reaction unmöglich ist. Die mit Schwefelammonium erhitzte Cyankaliumlösung färbt sich nur gelb, selbst bei längerem Erhitzen im Wasserbad.

In allen diesen Fällen lagern sich, wie gesagt nach eingetretener Rothfärbung, braune bis schwarze Körper ab, welche einstweilen nur amorph erhalten wurden. Man kennt schon seit langer Zeit die Neigung der Blausäure zur freiwilligen Zersetzung resp. Condensation

---

[1]) Diese Berichte VII, 902.

und fasste die dabei entstehenden dunkelgefärbten Producte unter dem Namen Azulminkörper zusammen. Es ist nun auffallend, dass trotzdem in der einschlägigen Literatur das Auftreten der im Bisherigen besprochenen rothen Farbe nirgends speciell hervorgehoben wird.

Nur L. Habel[1]) machte kürzlich Mittheilung über »röthliche Färbung von Cyanidlösungen«; doch lassen die von ihm angeführten Fälle keine Verallgemeinerung zu und eine Ursache der Färbung nicht erkennen. Auch nennt sie Habel »violettröthlich, fast pfirsichroth«, während sie bei meiner Reaction dunkelweinroth ist; es muss sonach unentschieden bleiben, ob auch in den von ihm erwähnten Fällen eine Condensation der Blausäure vorlag.

Ist somit die Röthung von Cyankaliumlösungen beim Versetzen mit Säuren noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden, so liegt der Grund davon vielleicht darin, dass man bisher stets Blausäure bei Gegenwart geringer Mengen alkalischer Körper etc. der langsamen Zersetzung überliess. Bei den von mir beschriebenen Reactionen hat zum ersten Mal eine rascher verlaufende Condensation statt, bei welcher die Blausäure nicht zugesetzt, sondern aus Cyankalium entwickelt wird, welches sich im Ueberschuss unzersetzt zugegen befindet. Es scheint das Entstehen der Rothfärbung an die Condensation der Blausäure bei Gegenwart von viel in Lösung befindlichem Cyankalium geknüpft zu sein; ob die dabei entstehenden festen Körper identisch mit den bisher beschriebenen Azulminkörpern sind oder nicht, muss deren weiteres Studium entscheiden.

---

372. Moritz Traube: Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis, Eisens und Palladiumwasserstoffs.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass die Oxydation unedler Metalle bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft durch Anwesenheit von Wasser wesentlich beschleunigt werde, ist eine längst bekannte Thatsache. Gleichwohl hatte man nicht zu ermitteln versucht, welche Rolle das Wasser hierbei spielt, sondern einfach angenommen, dass die unedlen Metalle auf Sauerstoff direct einwirken, indem sie Oxyde bilden. In der von mir gegebenen Erklärung des Processes der langsamen Verbrennung[2]) ist die Mit-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2840.

[2]) Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Oxydationsprocessen. Diese Ber. XV, 663.

wirkung des Wassers zum ersten Mal in Betracht gezogen und gezeigt worden, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen, insbesondere die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds, sich nur durch die Annahme erklären lassen, dass zunächst nicht die Moleküle des Sauerstoffs, sondern die des Wassers gespalten werden. Ich bringe für diese Annahme weitere directe Beweise.

I. Ueber die langsame Verbrennung des Zinks, Bleis und Eisens bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser.

Würde, wie man früher annahm, der Sauerstoff durch unedle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur direct aufgenommen, so müssten Oxyde entstehen. $Zn + O_2 = ZnO + O$ oder $Zn_2 + O_2 = 2ZnO$. Entstehen dagegen Hydroxyde, so wäre schon damit ein Beweis geliefert, dass eine Zersetzung von Wasser stattfindet und die Metalle sich Bestandtheile desselben aneignen.

Reines Zink in Stangen (40 g) wurde, in einer Flasche mit 10 ccm. Wasser übergossen, der Einwirkung der eingeschlossenen Luft ausgesetzt. Schon nach 24 Stunden war das Wasser durch einen weissen, flockigen Niederschlag getrübt, der sich weiterhin noch beträchtlich vermehrte. 0.185 g des bei 100° getrockneten Niederschlags erlitten beim Glühen einen Gewichsverlust von 0.032 g.

	Ber. für $Zn(OH)_2$	Gefunden
ZnO	81.81	82.70 pCt.
H_2O	18.19	17.30 »

Blei, in derselben Weise behandelt, lieferte ebenfalls einen sich von selbst vom Metall ablösenden weissen Niederschlag, der schon durch seine Farbe und flockige Beschaffenheit als Hydroxyd charakterisirt war und eine Analyse als überflüssig erscheinen liess.

Eisen (feinster Drath), giebt unter denselben Bedingungen einen sehr voluminösen, flockigen, gelbrothen Niederschlag. 0.080 g desselben, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° nichts an Gewicht, beim Glühen 0.012 g.

	Ber. für $Fe_4O_3(OH)_6$	Gefunden [1]
$2Fe_2O_3$	85.56	85.00 pCt.
$3H_2O$	14.44	15.00 »

Es entstehen demnach in der That bei langsamer Verbrennung der Metalle Hydroxyde.

[1] J. Gmelin's Handb. d. Ch. IV. Aufl., Bd. 3, S. 187 ist eine Analyse des Eisenrosts von Berzelius angeführt mit ähnlichen Ergebnissen:

Fe_2O_3 85.3, H_2O 14.7.

II. Ueber das Verhalten von Zink, Blei und Eisen gegen Sauerstoff und wasserfreien Alkohol.

Ginge die langsame Verbrennung dieser Metalle, wie man bisher annahm, ohne chemische Betheiligung von Wasser vor sich, so müsste sie auch bei Anwesenheit jeder anderen Flüssigkeit, z. B. von wasserfreiem Alkohol stattfinden. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Zink in Stangen (40 g), mit absolutem Alkohol (10 ccm.) übergossen und der Einwirkung einer abgeschlossenen Luftmenge ausgesetzt, behielt auch nach mehreren Monaten seinen Metallglanz bei. Der Alkohol blieb völlig ungetrübt. Blei in Stangen oder Eisendrath verhielten sich gegen Luft in Gegenwart von Alkohol in gleicher Weise.

In Alkohol, der 10 pCt. Wasser enthielt, oxydirten sich die genannten Metalle, wenn auch nur langsam. In Alkohol von 50 pCt. ging ihre langsame Verbrennung eben so rasch vor sich, als in reinem Wasser.

III. Ueber das Verhalten des Palladiumwasserstoffs gegen trockenen Sauerstoff.

Der an Palladium gebundene Wasserstoff besitzt die Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren, in hohem Grade. Bringt man ein Stück Palladiumblech, das sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff reichlich mit diesem Gase beladen hat, an die Luft, so erfolgt dessen langsame Verbrennung meist so rasch, dass das Metall ins Glühen geräth. Es sollte nun untersucht werden, ob die langsame Verbrennung auch hier von einer Mitbetheiligung von Wasser abhängig ist.

Die experimentelle Beantwortung dieser Frage bot indess hier grössere Schwierigkeiten, als bei den unedlen Metallen. Diese oxydiren sich bei Gegenwart von Sauerstoff nicht, wenn sie mit absolutem Alkohol bedeckt sind, obgleich derselbe jedenfalls unvermeidliche Spuren von Wasser enthält, weil sie bei Gegenwart von Luft etwa vorhandene Spuren von Wasser bald zerstören, indem sie in Hydroxyde übergehen, worauf dann die weitere Oxydation aufhört. Entgegengesetzt verhält sich Palladiumwasserstoff, das bei seiner langsamen Verbrennung Wasser erzeugt, somit, wenn nur die kleinste Menge von Wasser bereits vorhanden ist, dieselbe nicht beseitigt, sondern vermehrt. In der Taht absorbirt Palladiumwasserstoff, in einer Absorptionsröhre unter Alkohol der Einwirkung von Sauerstoffgas ausgesetzt, dieses Gas, wenn auch langsam. Offenbar konnte der Versuch nur dann Aussicht auf Erfolg haben, wenn die Beseitigung des Wassers bis zum letzten Molekül gelang. Folgendes Verfahren führte zum Ziel:

Ein Stück Palladiumblech (2.15 g), an das ein langer, ziemlich starker, aber noch leicht biegsamer Platindraht als Handhabe befestigt war, wurde mit ca. 80 ccm Wasserstoff beladen, dann rasch in Schwefelsäure getaucht und, nachdem er einige Stunden darin verweilt hatte, in eine mit 45 ccm Luft und 15 ccm Schwefelsäure gefüllte und durch Schwefelsäure abgesperrte Absorptionsröhre eingeführt, so zwar, dass es in die eingeschlossene Luft hineinragte[1]). Das Luftvolum blieb während des 2 Tage andauernden Versuches unverändert. Palladiumwasserstoff oxydirt sich in Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser nicht.

Als nachher, im weiteren Verlauf des Versuchs, die in der Absorptionsröhre enthaltene Schwefelsäure durch Zuführung von Wasser stark verdünnt wurde, trat Absorption des vorhandenen Sauerstoffs durch das Wasserstoffpalladium ein.

In einem anderen Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen Palladiumblech (0.51 g), das mit 40 ccm Wasserstoff beladen war, bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure (1 Gwth. auf 5 Gwth. Wasser) der Einwirkung von Luft ausgesetzt. — Eine so verdünnte Schwefelsäure verhinderte die langsame Verbrennung des Palladiumwasserstoffs nicht.

Bemerkt muss noch werden, dass Wasserstoffpalladium durch concentrirte Schwefelsäure etwas angegriffen wird. Sein silberweisses Ansehen wird in Grau verändert, wahrscheinlich durch Bildung von Schwefelpalladium. Diese Thatsache kann jedoch die Beweiskraft des Versuchs nicht abschwächen, da dasselbe Stück Wasserstoffpalladium, nachdem es eine solche Veränderung seiner Oberfläche erlitten hatte, mit verdünnter Schwefelsäure benetzt, wie vorhin angeführt, Sauerstoff absorbirte.

Um jedoch jedem Einwand vorzubeugen, stellte ich denselben Versuch in gleicher Weise an unter Anwendung einer anderen wassergierigen Substanz, die Wasserstoffpalladium nicht angreift. Es war dies eine syrupdicke Lösung von Phorphorpentoxyd in Wasser, die noch einen Ueberschuss von ungelöstem Pentoxyd enthielt. Auch hier trat eine Absorption von Sauerstoff nicht ein und erfolgte nur dann, wenn die Säure mit Wasser verdünnt wurde. Gewöhnliche glasige Metaphosphorsäure, die mit wenig Wasser ebenfalls eine syrupdicke Lösung bildet, aber, wie bekannt, nur geringe wasseranziehende Kraft besitzt, vermag die Absorption von Sauerstoff durch Wasser-

---

[1]) Die als Absperrflüssigkeit dienende Schwefelsäure wurde, nachdem das Palladium in die Röhre hineingeschoben war, durch Quecksilber verdrängt und weggeschafft. Die Absperrung durch Quecksilber durfte nicht vorher geschehen, da sich Wasserstoffpalladium sehr leicht amalgamirt.

stoffpalladium, selbst bei stärkster Concentration, wie Versuche lehrten, nicht zu verhindern.

Die langsame Verbrennung des Wasserstoffpalladiums, ist sonach zweifellos an die Mitwirkung von Wasser geknüpft und da es wenige Körper giebt, die sich mit gleicher Energie bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoffgas oxydiren, so darf man wohl annehmen, dass kein Körper bei gewöhnlicher Temperatur auf trocknen Sauerstoff zu wirken vermag [1]).

IV. Ueber das Verhalten von Zink, Blei, Eisen und Wasserstoffpalladium gegen Wasser bei Ausschluss des Sauerstoffs

Es war nun zu ermitteln, in welcher Weise das Wasser die langsame Verbrennung bewirkt. Man könnte annehmen, es werde zunächst zersetzt unter Entwicklung von Wasserstofi, der dann seinerseits in statu nascendi auf das Sauerstoffgas einwirke. Diese Annahme ist unhaltbar.

Reines Zink in Stangen (42.5 g) wurde in ein kleines, durch einen Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen gebracht und dasselbe mit 22 ccm kochend heissem (luftfreiem) Wasser voll gefüllt. Man darf nur wenig Wasser im Verhältniss zum Zink nehmen, weil das ausgekochte Wasser immer noch etwas Sauerstoff enthält, der selbstverständlich um so weniger stört, je geringer die angewandte Wassermenge ist [2]). Auch nach 10 Tagen hatte sich noch keine Spur von Gas entwickelt und in dem völlig klaren Wasser waren Flocken von Zinkhydroxyd nicht wahrzunehmen. Zink ist demnach nicht im Stande, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Dasselbe Verhalten zeigte Blei.

Mit Eisen (feinen Drath), das selbst gegen Spuren von Sauerstoff ausserordentlich empfindlich ist und dieselben durch Trübung des Wassers und Verschwinden seines Metallglanzes verräth, wurde in anderer Weise verfahren: Eine gläserne **U**-Röhre, deren beide Schenkel geschlossen waren, konnte durch eine an die Biegung angeschmolzene

[1]) Ich prüfte in dieser Beziehung auch Natrium und fand, dass es in trockenen Sauerstoff auch in 40 Stunden seinen Metallglanz nicht einbüsst, während eine Spur hinzutretenden Wasserdampfes genügt, es mit einer Schicht von Hydroxyd zu überziehen. Wenn sich Natrium an der Luft oxydirt, so geschieht dies nicht durch ihren Sauerstoff, sondern ausschliesslich durch ihren Gehalt an Wasserdampf.

[2]) Das kleine Fläschchen wurde noch, die verschlossene Mündung abwärts gerichtet, in ein Gefäss mit Wasser getaucht. Der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs wird durch dieses einfache Verfahren auf viele Wochen hin vollständig abgehalten.

Glasröhre *a* mit der Luftpumpe in Verbindung gebracht werden. In dem einen Schenkel befand sich Eisendrath, in dem andern Wasser. War die Evacuirung erfolgt, so schmolz man die Glasröhre *a* zu und liess nunmehr das Wasser zum Eisendrath hinüberfliessen. Das so bei völligem Ausschluss der Luft auf Wasser einwirkende Eisen hatte auch nach mehreren Monaten seinen Metallglanz behalten und keine Spur von Ferrihydrat gebildet.

Dass auch Wasserstoffpalladium unter Wasser kein Gas entwickelt, ist bereits in einer früheren Abhandlung mitgetheilt [1]).

V. Ueber die Zerlegung des Wassers durch unedle Metalle oder Palladiumwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff und die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei diesem Vorgang.

Während wie oben erwiesen wurde, die unedlen Schwermetalle Wasser zu zerlegen, nicht im Stande sind, tritt diese Zerlegung ein, sobald Sauerstoffgas zutritt. Dieses Gas ist sonach bei der Zerlegung des Wassers activ betheiligt und es liegt hier eine jener eigenthümlichen Reactionen vor, die sich zwischen drei Körpern abspielt. Wie aber soll man sich eine solche, bisher niemals beobachtete Mitbetheiligung des Sauerstoffgases an der Zerlegung des Wassers vorstellen?

Es bleibt, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung [2]) auf anderem Wege erwiesen habe, keine andere Annahme übrig, als dass die Moleküle des Sauerstoffs Verwandtschaft zum Wasserstoff besitzen und dass die Zerlegung des Wassers durch die gemeinschaftliche Einwirkung eines unedlen Schwermetalls, z. B. des Zink's und des Sauerstoffs nach folgender Gleichung geschieht:

$$1)\quad Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$$

Es entsteht, übereinstimmend mit dieser Erklärung, Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd. Während Zink allein dem Wasser Hydroxyl nicht zu entziehen vermag, geschieht dies sofort, wenn die unterstützende Affinität des Sauerstoffmoleküls zum Wasserstoff hinzutritt. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie bei Zerlegung der Thonerde, der Bor- oder Kieselsäure durch den gemeinschaftlichen Angriff von Kohle und Chlor. Kohle ohne Chlor kann diese Zerlegung nicht bewirken.

Mit dieser Erklärung ist gleichzeitig die wahre Structur des Wasserstoffhyperoxyds gegeben, das nunmehr nicht als eine höhere

---

[1]) Diese Berichte XV, 2428.

[2]) Diese Berichte XV, 666.

Oxydationsstufe des Wasserstoffs, als ein Oxydationsproduct des Wassers, sondern als eine Sauerstoffmolekülverbindung zu betrachten ist[1]).

Auch Blei und Palladiumwasserstoff erzeugen bei ihrer langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd.

$$2Pd_2H + 2H_2O + O_2 = Pd_4 + 2H_2O + H_2O_2$$
$$Pb + 2H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2$$

Das nach diesen Gleichungen entstehende Wasserstoffhyperoxyd kann sich in grösseren Mengen nicht anhäufen, weil es durch die verbrennlichen Körper selbst in einem zweiten Process wieder zerstört wird.

2)
$$Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$$
$$Pb + H_2O_2 = Pb(OH)_2$$
$$2Pd_2H + H_2O_2 = Pd_4 + 2H_2O.$$

Die Menge des nachweisbaren H_2O_2 hängt demnach von der mehr oder weniger grossen Energie ab, mit welcher der verbrennliche Körper das im ersten Stadium des Processes entstandene Wasserstoffhyperoxyd wieder zerstört. Verhältnissmässig viel Wasserstoffhyperoxyd giebt nach Schönbein[2]) Zink oder Blei als Amalgam. Durch Schütteln von Zinkamalgam mit Sauerstoff und Wasser erlangte dieses einen Gehalt von Wasserstoffhyperoxyd bis zu $^1/_{45000}$, bei Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bis zu $^1/_{6000}$.

Bei sehr energischer Einwirkung der verbrennlichen Körper kann auch der Fall eintreten, dass das Wasserstoffhyperoxyd vollkommen zerstört wird, so dass es den Anschein gewinnt, als ob es sich überhaupt nicht bildet. Bei der langsamen Verbrennung des Eisens z. B. ist direct keine Spur von H_2O_2 nachzuweisen, es gelingt dies aber (nach Schönbein), wenn man das Eisen in Form von Amalgam anwendet, weil dieses auf H_2O_2 langsamer zerstörend einwirkt, als das reine Metall. Eine active Betheiligung des Quecksilbers ist hierbei ausgeschlossen, da es mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyperoxyd nicht erzeugt.

Wie rasch Eisen die Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds herbeiführt, davon überzeugte ich mich durch folgenden Versuch. Während Wasser mit Zink und Luft geschüttelt, schon nach wenigen Secunden eine für die Reactionen mit Jodzinkstärke oder Indigosulfosäure und Eisenvitriol genügende Menge von Wasserstoffhyperoxyd enthält, tritt keine Spur davon auf, wenn dem Zink Eisenpulver beigemengt

[1]) Ich komme auf diese Structur des H_2O_2 in einer späteren Abhandlung ausführlicher zurück und weise dann nach, dass es zahlreiche Sauerstoffmolekülverbindungen giebt. So z. B. ist auch Ozon die Verbindung eines Moleküls mit 1 Atom Sauerstoff und ist mit Wasserstoffhyperoxyd gleich constituirt, insofern es an Stelle von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Sauerstoff enthält.

[2]) Verhandl. d. Bas. naturf. Ges. N. F. Th. II, S. 426.

ist. Das hier unzweifelhaft entstehende Wasserstoffhyperoxyd wird durch anwesendes Eisen sofort vollständig zersetzt.

Im Uebrigen geht Eisen bei seiner langsamen Verbrennung nicht sofort in Ferrihydrat, sondern zunächst in Ferrohydrat über. Setzt man unter Wasser befindliches Eisen einem beschränkten Luftzutritt aus (die langen Eisendrähte befinden sich in einer senkrechten, unten geschlossenen, oben offnen, mit Wasser gefüllten Röhre von 30 cm Länge und 0,5 cm innerem Durchmesser), so scheiden sich nur am Niveau des Wassers röthlich gelbe Flocken von Ferrihydrat aus, während in grösserer Tiefe grünliche Flocken von Ferrohydrat entstehen. Die langsame Verbrennung des Eisens geht demnach in folgenden Stadien vor sich:

$$Fe + 2H_2O + O_2 = Fe(OH)_2 + H_2O_2$$
$$4Fe(OH)_2 + 4H_2O + 2O_2 = Fe_4O_3(OH)_6 + 3H_2O + 2H_2O_2.$$

Das entstandene Wasserstoffhyperoxyd wird dann durch die gleichzeitige Einwirkung des Eisens, des Ferro- und Ferrihydrats rasch zerstört.

Noch möchte ich auf eine bemerkenswerthe Beziehung hinweisen, die in dem Verhalten der Metalle gegen Sauerstoff und Wasser einerseits und gegen Wasserstoffhyperoxyd andrerseits besteht. Die hier untersuchten unedlen Schwermetalle, Zink, Blei, Eisen, die bei Gegenwart von Sauerstoff das Wasser nach Gleichung 1 zersetzen, besitzen gleichzeitig die Fähigkeit, das Wasserstoffhyperoxyd nach Gleichung 2 in Hydroxyle zu zerlegen, die sie sich aneignen. Dagegen oxydiren sich diejenigen Metalle, denen die erstere Eigenschaft abgeht, auch durch Wasserstoffhyperoxyd nicht, sondern sie zerlegen dasselbe, ohne seine Bestandtheile aufzunehmen, in Sauerstoff und Wasser. Hierzu gehören sämmtliche Edelmetalle. Auch Kupfer, das gegen Sauerstoff und Wasser indifferent ist, zerlegt, wie ich gefunden habe, gleich wie die Edelmetalle, Wasserstoffhyperoxyd (vorausgesetzt, dass dasselbe ganz neutral ist), in Wasser und Sauerstoff, ohne sich hierbei zu verändern. Selbst Eisen, dass bekanntlich in alkalischen Flüssigkeiten z. B. in einer Lösung von kohlensaurem Natrium nicht rostet, widersteht in derselben Lösung auch der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und zersetzt dasselbe in Wasser und Sauerstoff [1]).

---

[1]) In 45 ccm einer 1/2 procentigen Lösung von Natriumcarbonat, die gleichzeitig 0.036 g H_2O_2 enthält, zersetzt sich letzteres nicht, oder nur äusserst langsam, sofort aber unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, wenn 5 g feinsten Eisendraths eingeführt werden. Das Eisen bleibt metallisch und die Flüssigkeit absolut ungetrübt. Ist kein Natriumcarbonat zugegen, sondern nur Wasserstoffhyperoxyd (0.036 g), so beginnt die Oxydation des Eisendraths sofort unter Ausscheidung von Ferrihydrat, ohne Entwicklung von Sauerstoff.

Nur Zinn zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass es, indifferent gegen Sauerstoff und Wasser, allerdings auch durch Wasserstoffhyperoxyd nicht oxydirt wird, dasselbe aber überhaupt nicht zerlegt.

VI. Ueber die Hypothese von der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds durch Oxydation von Wasser.

Die bisherige Hypothese, nach welcher das Wasserstoffhyperoxyd in den Processen der langsamen Verbrennung durch Oxydation des Wassers mittelst activer Sauerstoffatome entstehen soll, habe ich bereits in einer früheren Abhandlung widerlegt [1]), gebe jedoch, da inzwischen weitere entscheidende Argumente hinzugetreten sind, hier nochmals einen kurzen Ueberblick über die jener Hypothese widersprechenden Thatsachen:

1. Nach dieser Hypothese müssten zunächst die Sauerstoffmoleküle gespalten und dann erst könnte anwesendes Wasser oxydirt werden. Es müsste demnach die Spaltung der Moleküle der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds vorangehen und von der Anwesenheit von Wasser unabhängig sein, was, wie oben nachgewiesen wurde, nicht der Fall ist. Nach dieser Hypothese bleibt überhaupt die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung unerklärlich.

2. Wasser ist ein durchaus unoxydirbarer Körper. Eines der kräftigsten Oxydationsmittel, das die Chemie kennt, die Uebermangansäure, löst sich in Wasser, ohne Sauerstoff an dasselbe abzugeben. Ebenso ist Ozon gegen Wasser indifferent. Selbst freie Sauerstoffatome, die an dem positiven Pol des galvanischen Stromes auftreten, sind ausser Stande, Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren. [2]) Selbst wenn demnach freie Sauerstoffatome bei der langsamen Verbrennung abgespalten würden, würden sie ebenso wenig, wie am positiven Pol der galvanischen Säule, Wasser höher oxydiren können.

3. In den Processen der langsamen Verbrennung aber werden Sauerstoffatome überhaupt nicht frei, denn anwesende, sonst leicht oxydirbare Körper bleiben, wie ich nachgewiesen habe, unverändert. Ist bei der langsamen Verbrennung des Zinks Indigosulfosäure zugegen, so wird diese nicht zerstört, anwesendes Ammoniak wird nicht zu Nitrit oxydirt [3]) und wenn man Zink, Wasser und Sauerstoff auf Kohlenoxyd einwirken lässt, so oxydirt sich, während das Zink in Hydroxyd übergeht, keine Spur des Kohlenoxyds zu Kohlensäure. [4])

---

[1]) Diese Berichte XV, 663.

[2]) Moritz Traube, diese Berichte XV, 2435.

[3]) Diese Berichte XV, 664.

[4]) Moritz Traube, diese Berichte XVI, 128.

Auch nascirender Wasserstoff vermag bei Gegenwart von Sauerstoff weder Indigosulfosäure, noch Ammoniak zu oxydiren.[1])

Es giebt wenige Körper, die mit gleicher Energie bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen, wie eine Mischung von Ferrosulfat mit überschüssigem Ammoniak, oder wie Kupfer bei Gegenwart von kohlensaurem Ammon. Aber das Ammoniak bleibt hier, wie ich gefunden habe, unverändert, und es bildet sich keine Spur von Nitrit, was der Fall sein müsste, wenn in diesen Processen der langsamen Verbrennung Sauerstoff im nascirenden Zustand (als freies Atom) auftreten würde.

Schönbein selbst hatte eine hierher gehörige Thatsache beobachtet, ohne jedoch den Widerspruch zu erkennen, in welchem sie zu seinen theoretischen Ansichten stand. Als er fein zertheiltes Blei mit Ammoniak und Luft schüttelte, erhielt er Bleihydroxyd und Mennige aber keine Spur von Nitrit.[2])

Eine Ausnahme macht Palladiumwasserstoff, das bei seiner langsamen Verbrennung die Oxydation gleichzeitig anwesenden Jodkaliums oder Kohlenoxyds bewirkt. Aber diese Ausnahme ist, wie ich nachgewiesen habe, nur scheinbar, denn thatsächlich rührt jene Oxydationswirkung nicht von der langsamen Verbrennung seines Wasserstoffs, sondern von den katalytischen Eigenschaften des Palladiums her. Palladiumwasserstoff giebt, wenn es mit Sauerstoff zusammen trifft, zunächst wie alle der langsamen Verbrennung fähigen Körper, Wasserstoffhyperoxyd und dieses erst oxydirt, unter dem (bisher theoretisch noch nicht aufgeklärten) Einfluss des Palladiums, Jodkalium und Kohlenoxyd. Schon (wasserstofffreies) Palladium allein ist, wie ich ebenfalls nachgewiesen habe, im Stande, Kohlenoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff zu oxydiren.

Dagegen ist, wie bereits erwähnt, die langsame Verbrennung des Zinks, obgleich sich hierbei Wasserstoffhyperoxyd bildet, nicht im Stande, die Oxydation anwesenden Kohlenoxyds herbeizuführen.

4. Während nun nach den oben mitgetheilten Thatsachen oxydirbare Körper, die bei den Processen der langsamen Verbrennung zugegen sind, keine Veränderung erleiden, geben anwesende, reducirbare Körper sogar Sauerstoff ab. Zink z. B. reducirt während seiner langsamen Verbrennung Kaliumnitrat zu Nitrit, während sich gleichzeitig Wasserstoffhyperoxyd bildet.[3]) Wollte man Angesichts dieser Thatsache noch die Hypothese von der Abspaltung von Sauerstoffatomen in den Processen der langsamen Verbrennung aufrecht erhalten, so käme man zu der sonderbaren Folgerung, dass Sauerstoff-

[1]) Moritz Traube, diese Berichte XV, 2425.

[2]) Verh. d. Basl. nat. Ges. N. F. I, S. 496.

[3]) Moritz Traube, diese Berichte XV, 665.

atome ausschliesslich nur Wasser oxydiren, leicht oxydirbare Stoffe aber nicht, und dass sie auf desoxydirbare Körper, wie Kaliumnitrat, sogar reducirend wirken.

5. Wasserstoffhyperoxyd wird bekanntlich nicht nur durch den nascirenden Sauerstoff, der sich am positiven Pol der galvanischen Säule entwickelt, sondern überhaupt durch alle kräftig oxydirenden Körper, z. B. Uebermangansäure, unterchlorige Säure u. s. w. rasch bis auf die letzte Spur zerstört. Die Anwesenheit eines kräftigen Oxydationsmittels schliesst sonach die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd in derselben Flüssigkeit aus und umgekehrt kann in einer Flüssigkeit, die Wasserstoffhyperoxyd enthält, weder Uebermangan- oder unterchlorige Säure, noch nascirender Sauerstoff vorhanden sein. Da nun in den Processen der langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd entsteht, so liegt gerade hierin ein directer Beweis nicht für, sondern gegen das gleichzeitige Auftreten nascirender Sauerstoffatome.[1])

---

373. Moritz Traube. Ueber die langsame Verbrennung des Kupfers bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure oder einer Lösung von kohlensaurem Ammon.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kupfer ist gegen Sauerstoff auch bei Gegenwart von Wasser indifferent. Ist jedoch verdünnte Schwefelsäure zugegen, so nimmt es bekanntlich Sauerstoff auf, und auch bei dieser langsamen Verbrennung entsteht Wasserstoffhyperoxyd. Wurden in einer Literflasche 5 g Kupferdrehspähne mit 50 cc 1 procentiger Schwefelsäure auch nur eine Minute geschüttelt, so konnte in derselben durch Uebermangansäure oder durch Jodzinkstärke und Eisenvitriol oder durch Chromsäure und Aether Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden. Nach 30 Minuten langem Schütteln enthielt 1 ccm der verdünnten Schwefelsäure 0.00014 g H_2O_2[2]), das sich durch weiteres Schütteln nicht mehr vermehrte.

---

[1]) Mit dieser Schlussfolgerung steht das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht im Widerspruch, denn hier entstehen diese beiden Körper nicht an derselben Stelle, sondern das Wasserstoffhyperoxyd in der den Phosphor umgebenden Flüssigkeit, das Ozon in der überstehenden Atmosphäre.

[3]) Die quantitative Bestimmung geschah in allen Fällen nach bekannter Methode mittelst Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure.

Da nun bekanntlich Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Schwefelsäure nicht zu zersetzen vermag, diese Zerlegung aber sofort beginnt, wenn Sauerstoffgas zutritt, so liegt auch hier eine Reaction vor, die sich zwischen drei Körpern gleichzeitig abspielt und die Schwefelsäure wird hier in derselben Weise durch Kupfer und Sauerstoff zerlegt, wie Wasser durch Zink und Sauerstoff[1]).

$$\underline{Cu + SO_4 \mid H_2 + O_2} = Cu\,SO_4 + H_2O_2.$$

Die Thatsache, dass die langsame Verbrennung des Kupfers bei Gegenwart von Schwefelsäure, nicht aber von blossem Wasser eintritt, erklärt sich daraus, dass das Metall zum Säurerest eine grössere Verwandtschaft hat, als zum Hydroxyl des Wassers, d. h. dass es mit SO_4 aller Wahrscheinlichkeit nach mehr Wärme entwickelt, als mit Hydroxyl. Die langsame Verbrennung des Kupfers durch Vermittelung von Schwefelsäure liefert einen neuen, sehr gewichtigen Beweis gegen die frühere Annahme, dass verbrennliche Körper auf Sauerstoff direct einzuwirken im Stande sind. Wäre dies der Fall, so bliebe es unerklärt, weshalb Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure langsame Verbrennung erleidet, nicht aber bei Gegenwart von Wasser.

Das bei der langsamen Verbrennung des Kupfers entstehende Wasserstoffhyperoxyd kann sich in grösserer Menge nicht anhäufen, da es in einem zweiten Process wieder zerstört wird. Kupfer nämlich, das neutral reagirendes Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt, ohne sich zu oxydiren, zerstört Wasserstoffhyperoxyd auch bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure, aber hier in anderer Weise. Das Kupfer geht in Lösung über, und eine Sauerstoffentwicklung findet nicht statt[2]). Offenbar liegt auch hier (da von einer prädisponirenden Verwandtschaft der Säure nicht die Rede sein kann) eine Reaction zwischen drei Körpern vor. Die Schwefelsäure wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung von Kupfer und Wasserstoffhyperoxyd zerlegt:

$$\underline{Cu + SO_4 \; H_2 + H_2O_2} = Cu\,SO_4 + 2\,H_2O.$$

Dass das bei der langsamen Verbrennung des Kupfers auftretende Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser mittelst

---

[1]) Die Annahme, dass Kupfer aus Schwefelsäure Wasserstoff austreibe und dieser nascirende Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbinde, ist völlig ausgeschlossen. Denn Kupfer zersetzt, wie erwähnt, verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, im Gegentheil wird es aus seinen Lösungen durch nascirenden Wasserstoff energisch ausgefüllt.

[2]) Der Versuch wurde angestellt mit 3 g Kupferdraht und 25 ccm 1 procentiger Schwefelsäure, die 0.014 g Wasserstoffhyperoxyd enthielt und ein gut verstöpseltes Fläschchen vollständig füllte.

nascirenden Sauerstoffs entstehe, active Sauerstoffatome hier überhaupt nicht auftreten, geht daraus hervor, dass bei der langsamen Verbrennung des Kupfers anwesendes Kohlenoxyd nicht oxydirt wird. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

10 g Kupferdrehspähne[1]) befanden sich mit 20 ccm 1 procentiger Schwefelsäure in einer U-Röhre, durch welche ein Gemisch von 600 ccm Kohlenoxyd und 300 ccm Sauerstoff während 3 Stunden hin und her geleitet wurde. Zu beiden Seiten der U-Röhre befanden sich mit Barytwasser gefüllte Doppelröhren, durch welche der Gasstrom nach beiden Richtungen passiren konnte. Das Barytwasser war zu Ende des Versuchs ungetrübt. Es hatte sich keine Kohlensäure gebildet.

Auch durch kohlensaures Ammon[2]) wird die langsame Verbrennung des Kupfers vermittelt und es entsteht auch hier Wasserstoffhyperoxyd. Schüttelt man ein Stück Kupferblech nur wenige Secunden mit Luft und $^1/_2$ procentiger Ammoniumcarbonatlösung, so giebt diese Lösung nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure und Zufügen von Jodzinkstärke und Eisenvitriol intensive Bläuung[3]). Schüttelt man länger, bis sich mehr Kupfer gelöst hat, so gelingt es nicht mehr, diese Bläuung zu erhalten, weil aus nicht ermittelter Ursache die Anwesenheit gelösten Kupfers die Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds sehr beschleunigt[4]).

Da nun Kupfer allein kohlensaures Ammon nicht zu zerlegen vermag, die Zerlegung aber sofort beginnt, wenn Sauerstoff zutritt, dieser somit activ in den Process eingreift, da ferner hierbei nachweislich Wasserstoffhyperoxyd entsteht, so kann der Vorgang nur durch folgende Gleichung erklärt werden:

$$Cu + CO_3\begin{matrix} \diagup NH_3 \, . \, H \\ \diagdown NH_3 \, . \, H \end{matrix} + O_2 = Cu\,(NH_3)_2\,CO_3 + H_2O_2.$$

---

[1]) Diese waren vorher zur Entfernung eines etwaigen Ueberzuges von kohlensaurem Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure behandelt worden.

[2]) Kohlensaures Natrium vermittelt die langsame Verbrennung des Kupfers nicht. Kupfer, mit 1 procentiger Lösung dieses Salzes bedeckt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, erfährt keine Veränderung.

[3]) Der Kupfergehalt der Lösung ist bei dieser Reaction nicht störend, sondern förderlich. (S. über eine Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd diese Berichte XVII, 1062.)

[4]) Es wurde dies durch einen Versuch erwiesen. Schüttelt man nämlich Kupfer mit Luft und $^1/_2$ procentigem Ammoniumcarbonat, bis sich erhebliche Mengen des Metalls gelöst haben, fügt dann etwas H_2O_2 hinzu und schüttelt von Neuem, so ist auch das hinzugefügte H_2O_2 bald verschwunden.

In einem zweiten Process wird das entstandene H_2O_2 rasch wieder zerstört. Lässt man Wasserstoffhyperoxyd unter Ausschluss der Luft auf Kupfer und ½procentige Ammoniumcarbonatlösung einwirken, so löst sich Kupfer zu kohlensaurem Cuprammon ohne Sauerstoffentwicklung:

$$Cu + CO_3\begin{matrix} \diagup NH_3 . H \\ \diagdown NH_3 . H \end{matrix} + H_2O_2 = Cu(NH_3)_2CO_3 + 2H_2O.$$

Die Annahme, dass Kupfer die Sauerstoffmoleküle direct spalte und H_2O_2 durch Oxydation von Wasser mittelst abgespaltener Sauerstoffatome entstehe, ist ausgeschlossen. Denn 1) wirkt Kupfer auf Sauerstoffgas direct nicht ein, nicht einmal bei Gegenwart von Wasser, und 2) müssten, falls Sauerstoffatome frei werden, diese das anwesende Ammoniumcarbonat zu Nitrit oxydiren. Es entsteht aber keine Spur davon.

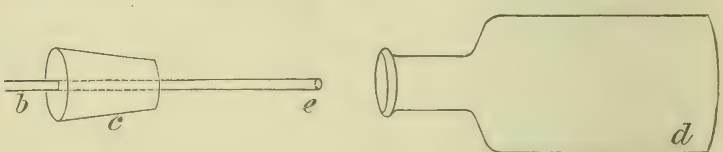
---

374. Moritz Traube: Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der Verbrennung des Kohlenoxyds und das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd bei dieser Verbrennung.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen von Dixon[1]) wird eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch glühende Platindrähte, noch durch andauernd durchschlagende Funken einer Ruhmkorff'schen Spirale zur Explosion gebracht. Diese tritt erst dann ein, wenn eine auch nur geringe Menge Wasserdampf zugeführt wird.

In Bestätigung dieser wichtigen Beobachtung habe ich gefunden, dass bereits brennendes Kohlenoxyd in trockener Atmosphäre sofort erlischt, wie folgender Versuch lehrt:



Die für den Versuch bestimmte Luft befand sich in einer durch einen Stopfen geschlossenen Flasche *d* von 1—2 Liter Inhalt, deren innere Wand behufs Trocknung der Luft mit Schwefelsäure benetzt

1) Chem. News 46, 151; chem. Centralblatt 1882, 748.

war. Das vorher sorgfältig getrocknete Kohlenoxyd trat in eine, in wagerechter[1]) Lage befestigte Röhre ein, an deren Mündung *e* es entzündet wurde. Diese Röhre steckte in der Bohrung eines Kautschuckstopfens *c*, welcher auf die Mündung der Flasche *d* passte. War das Kohlenoxyd bei *e* entzündet, so wurde die Flasche geöffnet, in wagerechter Lage rasch über die Flamme geschoben und ihre Mündung durch den Stopfen *c* verschlossen. Die Flamme erlischt bald, sogar auch dann, wenn reiner Sauerstoff angewandt wird. Macht man den Gegenversuch mit einer innen mit Wasser benetzten Flasche, so brennt das Kohlenoxyd ruhig weiter.

Dixon erklärt den Einfluss des Wassers auf die Verbrennung des Kohlenoxyds durch die Annahme, dass dieses Gas das Wasser in Glühhitze zersetze unter Entwickelung von Wasserstoff, der dann mit dem anwesenden Sauerstoff zu Wasser verbrennt.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$
$$2H_2 + O_2 = 2(H_2O).$$

Ich habe mich jedoch überzeugt, dass Kohlenoxyd auch bei hoher Temperatur Wasser nicht zersetzt. Setzt man feuchtes Kohlenoxyd mehrere Stunden lang der Einwirkung von Inductionsfunken aus, so verändert es sein Volumen nicht und es bildet sich keine Spur von Kohlensäure und Wasserstoff. Das Gas wird zu Ende des Versuches durch salzsaures Kupferchlorür vollständig absorbirt. Im Gegensatz zur Annahme von Dixon wirkt umgekehrt Wasserstoff auf Kohlensäure in Glühhitze reducirend, denn lässt man durch eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff fortdauernd elektrische Funken durchschlagen, so bildet sich unter entsprechender Volumverminderung Kohlenoxyd und Wasser.

Es musste demnach eine andere Erklärung gesucht werden, und es lag die Vermuthung nahe, dass das Wasser bei der Verbrennung des Kohlenoxyds in Glühhitze dieselbe Rolle spielt, wie nach meinen Untersuchungen bei der langsamen Verbrennung der unedlen Schwermetalle in gewöhnlicher Temperatur, dass es hier wie dort unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerlegt wird. Kohlenoxyd, das für sich allein, wie oben erwiesen wurde, Wasser nicht zu zerlegen vermag, bewirkt diese Zersetzung unter Mitwirkung des Sauerstoffes.

---

[1]) Eine horizontale Lage der Röhre *b* und Flasche *d* ist zweckmässig. Giebt man der Röhre *b* eine schräg nach unten geneigte Stellung und schiebt die Flasche von unten nach oben über die Flamme, so gelingt der Versuch schwieriger, weil dann die durch die Flamme erwärmte, trockene Luft aus der Flasche nach oben heraus- und kalte feuchte Luft von aussen hineinströmt.

$$1.\quad CO + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2.$$

$$2.\quad H_2O_2 + CO = CO(OH)_2.$$

War diese Erklärung zutreffend, so musste sich das hier intermediär entstehende Wasserstoffhyperoxyd nachweisen lassen, wofern es nicht, wie das bei gewissen Processen der langsamen Verbrennung vorkommt, wieder vollständig zerstört wird. In der That ist diese Zerstörung unter gewöhnlichen Umständen eine nahezu vollständige. Stülpt man eine innen mit Wasser benetzte Flasche über eine Kohlenoxydflamme und spült nach deren Erlöschen die Flasche mit wenig Wasser aus, so giebt dieses mit Jodzinkstärke und Eisenvitriol eine nur äusserst schwache Blaufärbung.

Bringt man jedoch die Flamme des Kohlenoxyds mit Wasser in Berührung, so giebt sie an dasselbe Wasserstoffhyperoxyd in solcher Menge ab, dass mit angesäuertem Kaliumpermanganat oder mit Jodzinkstärke und Eisenvitriol, oder mit Chromsäure und Aether die intensivsten Reactionen erhalten werden. Man lässt bei Anstellung eines solchen Versuches das Kohlenoxyd aus der Mündung (von etwa 1.2 mm Durchmesser) einer schräg nach unten geneigten Glasröhre ausströmen und nähert die Flamme der Oberfläche einer Wassermenge von 50 ccm bis zur Berührung. Der Druck, unter dem das Gas ausströmt, darf nur sehr gering sein (1 mm Wasserdruck), da die Flamme sonst leicht erlischt. In einem Versuch betrug die Menge Wasserstoffhyperoxyd, die 1 Liter brennendes Kohlenoxyd an 50 ccm Wasser abgab, 0.00075 g.

Das hier nachgewiesene Wasserstoffhyperoxyd kann nur durch Verbindung von Wasserstoffatomen des Wassers mit Sauerstoffmolekülen entstanden sein. Die Annahme, dass das Kohlenoxyd die Sauerstoffmoleküle spalte, und dass frei werdende Sauerstoffatome Wasser zu H_2O_2 oxydiren, ist völlig ausgeschlossen. Nach dieser Annahme müsste die Spaltung der Sauerstoffmoleküle der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds vorangehen und von der Anwesenheit von Wasser unabhängig sein. Aber Kohlenoxyd allein (ohne Wasser) ist, wie der Versuch von Dixon lehrt, ausser Stande, auf Sauerstoff einzuwirken. Wasser ist überhaupt, wie ich schon in einer vorangehenden Abhandlung nachgewiesen habe, nicht oxydirbar.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds kann demnach, analog der an die Gegenwart von Wasser geknüpften, langsamen Verbrennung des Zinkes, Bleies u. s. w., nur nach den oben gegebenen Gleichungen in zwei aufeinander folgenden Processen geschehen, zu denen jedoch im vorliegenden Falle noch ein dritter Process hinzutritt, der Zerfall der in den ersten beiden Stadien entstandenen zwei Moleküle Kohlensäure in Anhydrid und Wasser.

$$3.\quad 2CO(OH)_2 = 2CO_2 + 2H_2O.$$

wodurch die in dem ersten Stadium zerlegten zwei Wassermoleküle wieder regenerirt werden. Dadurch ist es erklärlich, dass eine minimale Menge Wasser hinreicht, die Verbrennung unbegrenzter Mengen Kohlenoxyd zu vermitteln. Das Wasser spielt hier in einer ausgezeichneten Weise die Rolle einer sogenannten Contactsubstanz. Bei der langsamen Verbrennung der Metalle ist dies nicht der Fall, da diese das Wasser zur Bildung von Hydroxyden verbrauchen und eine Regeneration desselben nicht stattfindet.

Während unter gewöhnlichen Umständen das im Verbrennungsprocess entstandene Wasserstoffhyperoxyd durch das glühende Kohlenoxyd wieder zerstört wird, entgeht es zum Theil der Zersetzung, wenn die Flamme von kaltem Wasser berührt wird. Die Ausbeute von Wasserstoffhyperoxyd würde in letzterem Falle noch beträchtlicher sein, wenn nicht eine Eigenschaft des Kohlenoxyds störend entgegenträte. Die Flamme dieses Gases erlischt nämlich sehr leicht. Aus feinen Kapillaren austretend, brennt es überhaupt nicht, so dass man kleine Flammen von brennendem Kohlenoxyd, die dem Wasser eine verhältnissmässig grosse Berührungsfläche darbieten würden, nicht erzielen kann. Sogar aus Glasröhren mit weiter Oeffnung austretend, brennt es nur dann, wenn es unter schwachem Druck steht. Die Kohlenoxydflamme kann sich deshalb nicht in das vorgelegte Wasser einwühlen, sondern brennt nur an dessen Oberfläche und gerade da, wo sie das Wasser berührt, kann der zur Erzeugung des Wasserstoffhyperoxyds nöthige Sauerstoff nur in sehr beschränktem Maasse zutreten. Man könnte diesen Uebelstand dadurch beseitigen wollen, dass man Sauerstoff central durch die Flamme hindurchtreibt, so dass die Verbrennung auch innerhalb derselben stattfände, aber auch in diesem Falle erlöschen kleine Kohlenoxydflammen. Man muss demnach auf eine grössere Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd verzichten[1]) und sich mit dem Nachweis begnügen, dass es überhaupt entsteht.

Kohlenoxyd spaltet die Moleküle des Sauerstoffgases selbst nicht in Glühhitze, und Wasser vermittelt dessen Verbrennung bei hoher Temperatur in derselben Weise (unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd), wie es die Verbrennung des Zinkes, Bleies, Eisens und Palladiumwasserstoffes bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

---

[1]) Der Flamme des Wasserstoffes, die solche Schwierigkeiten nicht bietet, können weit grössere Mengen H_2O_2 durch Wasser entzogen werden. (Siehe die folgende Abhandlung.)

375. Moritz Traube: Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es lag die Frage nahe, ob Wasserstoff, gleich wie Kohlenoxyd, bei Ausschluss von Wasser nicht brenne, und ob seine Flamme, mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, Wasserstoffhyperoxyd an dasselbe abgebe.

Verschiedene Gemenge von Wasserstoff und sorgfältig (durch Baumwolle, Schwefelsäure und Kaliumhydrat) gereinigter Luft, nach dem von Dixon bei seinen Versuchen angewandten Verfahren sorgfältig getrocknet, widerstanden der Einwirkung elektrischer Funken nicht und explodirten. Dieses Resultat halte ich jedoch nicht für entscheidend, da es meiner Ansicht nach unmöglich ist, bei diesem Versuch die Anwesenheit des Wassers vollkommen auszuschliessen. Die zur Durchleitung des elektrischen Funkens dienenden Drähte bestehen aus Platin, das bekanntlich die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser zu vereinigen. Sind aber an der Ursprungsstelle der Entzündung nur einige Moleküle Wasser vorhanden, so würden sie zur Fortpflanzung der Entzündung genügen, da Wasserstoff bei seiner Verbrennung selbst Wasser erzeugt. Der Versuch würde nur dann entscheidend sein, wenn man sicher sein könnte, die letzten Moleküle des Wassers beseitigt zu haben.

Dass das bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff sich niederschlagende Wasser Hyperoxyd enthält, ist bereits von Schuller[1]) nachgewiesen worden. Nach dessen Versuchen ist ein wesentliches Moment die Geschwindigkeit, mit der das brennende Gas in das umgebende eindringt. Ist diese Geschwindigkeit sehr gering, so zeigt das condensirte Wasser nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, während bei namhaftem Ueberdruck auffallende Reactionen erhalten werden. So schlug sich in einem Falle während der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff Wasser nieder, welches in 1 g 0.0008 g Wasserstoffhyperoxd enthielt. Durch meine Untersuchungen über die Verbrennung des Kohlenoxyds[2]) kam ich auf die Vermuthung, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht ein gelegentlich auftretendes Nebenproduct ist, sondern in allen Fällen von der Flamme reichlich erzeugt wird, dass es unter gewöhnlichen Umständen, hier wie dort, fast vollständige Zerstörung erleidet, dass es aber, wenn die Flamme auf Wasser trifft, der Zerstörung theilweise entgeht. In der That giebt jede, auch unter

[1]) Wiedem., Ann. Chem. Pharm. (1882) 15, 289.

[2]) Siehe die vorangehende Abhandlung.

gewöhnlichen Umständen brennende Wasserstoffflamme, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt, Wasserstoffhyperoxyd. Der von Schuller beobachtete günstige Einfluss der raschen Einströmung eines Gases in das andere beruht nicht darauf, dass sie die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bewirkt, sondern darauf, dass das in allen Fällen in der Flamme vorhandene Wasserstoffhyperoxyd der Zerstörung durch die rasche Entfernung aus dem Bereich der Flamme wenigstens theilweise entgeht.

Ich habe Wasser in verschiedener Weise auf brennenden Wasserstoff einwirken lassen. Ich habe es 1) in Form dünner Strahlen oder 2) als feinen Staub durch die Flamme getrieben, oder 3) eine Mischung von Wasserstoff und Luft in einer horizontalen, zum grösseren Theil mit Wasser gefüllten Glasröhre über dem langgestreckten Niveau des Wassers durch elektrische Funken zur Verpuffung gebracht, endlich 4) reinen oder mit Luft oder Sauerstoff gemengten Wasserstoff in eine Glasröhre mit sehr enger Mündung geleitet, an dieser Mündung entzündet und die Flamme einer Wasserfläche soweit genähert, dass sie dieselbe berührte — in allen Fällen nahm das Wasser eine mehr oder minder beträchtliche Menge Wasserstoffhyperoxyd auf.[1]) Die besten Resultate lieferte das letzte Verfahren, das hier nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen hat, wie bei dem Kohlenoxyd, da Wasserstoff, selbst wenn er aus sehr feinen Mündungen austritt, sicher fortbrennt, auch dann noch, wenn er mit Sauerstoff oder Luft gemengt ist. Dadurch wird es möglich, sehr kleine Flammen anzuwenden, die dem Wasser eine verhältnissmässig grosse Berührungsfläche bieten, und enthält die Flamme in ihrem Inneren Sauerstoff, so findet die Verbrennung auch an der Stelle statt, wo sich Flamme und Wasser berühren und der Zutritt der äusseren Atmosphäre beschränkt ist.

Die zu diesen Versuchen gebrauchten Glasröhren von 2 — 3 mm innerem Durchmesser sind durch Ausziehen im Gebläse an dem einen Ende so verjüngt, dass die Mündung sehr eng ist. Sie haben die Form eines lang zugespitzten Bleistiftes und verjüngen sich bis zu ihrem Ende derart, dass die Mündung zugleich die engste Stelle des capillaren Endes ist. Von der Beschaffenheit dieser Mündungen hängt die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd aus einem bestimmten Quantum brennenden Wasserstoffs vorzugsweise ab. Im Allgemeinen ist die Ausbeute um so grösser, je feiner die capillare Mündung ist. Doch ist sie nicht davon allein abhängig, sondern auch von anderen unmerklichen Variationen in der Form der Spitze, die genau zu erkennen mir bis jetzt nicht gelang. Röhren mit scheinbar ganz gleich be-

[1]) 10 ccm Wasser, nur wenige Minuten mit einem kleinen Wasserstoffflämmchen in Berührung, zeigen bereits intensive Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd.

schaffener, capillarer Mündung gaben sehr verschiedene Resultate und es giebt überhaupt wohl keinen chemischen Process, der in ähnlicher Weise abhängig ist von rein mechanischen Verhältnissen. Bemerkenswerth ist, dass ein und dieselbe Capillare unter gleichen Bedingungen immer dieselbe oder nur wenig verschiedene Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd giebt. Auch der Druck, unter dem das Gas aus der capillaren Oeffnung, an der es brennt, ausströmt, ist von wesentlichem Einfluss, ebenso das Quantum Sauerstoff oder Luft, das dem Wasserstoff beigemengt ist, endlich auch die mehr oder minder nahe Einstellung der Flamme. Am besten ist es, diese so zu stellen, dass nur ihr unteres Drittheil ins Wasser taucht.

Die angegebene Form der als Flammenträger dienenden Glasröhren, zu der ich erst nach vielen, mannigfach variirten Versuchen gelangte, hat sich als die zweckmässigste erwiesen. Solche Glasröhren gaben sehr kleine Flammen, ohne die Geschwindigkeit des Gasstromes zu sehr zu beeinträchtigen. Je rascher das glühende Gas in Wasser gelangt, desto grösser ist die Menge des Wasserstoffhyperoxyds, die der Zerstörung in der Flamme entgeht. Mit derartigen Röhren konnte man eine Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd von circa 7 – 11.3 mg, meist zwischen 8—9 mg für 1 L verbrannten Wasserstoffs erzielen.

Anfangs, als ich von der Voraussetzung ausging, dass es hauptsächlich darauf ankomme, nur sehr kleine Flammen herzustellen, benutzte ich Glasröhren, die zu sehr langen, feinen Capillaren ausgezogen waren. Solche lange Capillaren vermindern jedoch durch ihren Reibungswiderstand die Geschwindigkeit des Gasstroms, selbst wenn man starken Druck bis zu 3 Atmosphären anwendet, sehr beträchtlich, weshalb sie nur die geringe Ausbeute von 2—3 mg für 1 L verbrannten Wasserstoffs ergaben.

Ich gebe nunmehr die nähere Beschreibung eines Versuchs, in dem eine Glasröhre (A) von der vorhin beschriebenen zweckmässigen Form zur Anwendung kam: 2 L eines Gasgemisches von 64 Volumprocent Wasserstoff und 36 Volumprocent Luft befanden sich in einer graduirten Flasche, in welche durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr aus einem $2^1/_2$ m höher gelegenen Reservoir Wasser einströmte. Das hierdurch herausgepresste Gas passirte zunächst ein Gefäss mit Schwefelsäure, dann ein mit Kaliumhydrat gefülltes Röhrchen, trat dann in eine T-Röhre, die, mittelst des einen Armes mit einem Quecksilbermanometer verbunden, mittelst des anderen Armes das Gasgemisch in die Glasröhre A leitete. Vor der T-Röhre war ein Hahn angebracht, mittelst dessen man die Zufuhr des Gases und damit den Druck reguliren konnte. Die Glasröhre war mit ihrer capillaren Mündung abwärts gekehrt und unter einem Winkel von circa 45^0 gegen den Horizont geneigt. Sie war an dem durch eine Schraube verstellbaren Arm eines Bunsen'schen Halters befestigt, so dass sie mittelst

der Schraube ohne Veränderung des Neigungswinkels gehoben oder gesenkt und dem Niveau des in einer flachen Glasschale befindlichen Wassers (200 ccm) soweit genähert werden konnte, dass das Flämmchen an ihrer Mündung zu einem Drittheil ins Wasser tauchte.

Die Mündung der Glasröhre A war so eng, dass 1 L des Gasgemenges bei 120 mm Quecksilberdruck erst in 45 Minuten durchpassirt war. Das Wasser nahm in diesem Versuch aus 1 L verbrannten Wasserstoffs (von 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck) 0.0113 g Wasserstoffhyperoxyd auf. Es war dies das Maximum, das ich bis jetzt habe erzielen können.

Strömte das Gas bei Anwendung derselben Röhre A unter einem schwächeren oder stärkeren Druck aus, so war die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd geringer, und enthielt es mehr Luft als 36 Volumprocent, so erlosch das Flämmchen, wenn es dem Wasser genähert wurde, in Folge zu grosser Abkühlung. (Hierbei zeigte sich mitunter die Erscheinung, dass das Gas nicht mehr an der Mündung der Glasröhre, sondern auf dem Wasser, an der Berührungsstelle zwischen Gas und Wasser, brannte.)

Bei der Enge der capillaren Mündung der Glasröhren kann in allen derartigen Versuchen ein Zurückschlagen der Flamme in die Röhre hinein niemals erfolgen, selbst dann nicht, wenn das Gasgemisch statt Luft reinen Sauerstoff enthält.

Zu bemerken ist noch, dass die kleinen Flämmchen des mit Luft gemischten Wasserstoffs einen starken Geruch nach Ozon verbreiten. Doch ist Ozon nicht nachzuweisen, denn bedeckt man das flache Glasgefäss, in welchem ein solches Flämmchen auf Wasser brennt, mit einer Glasplatte, an deren untere Fläche mit Jodzinkstärke- oder mit Mangansulfat-Lösung befeuchtete Papierstreifen befestigt sind, so bleiben dieselben farblos. Dagegen werden mit Jodzinkstärke- und Eisenvitriol-Lösung benetzte Papierstreifen sofort gebläut, was die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd auch in der die Flamme umgebenden Atmosphäre beweist. Es bleibt sonach keine andere Annahme übrig, als dass Wasserstoffhyperoxyd in dampfförmigem Zustande dem Ozon ähnlich riecht. —

Liess man grössere Quantitäten des brennenden Gasgemisches auf ein und dieselbe Menge Wasser einwirken (unter Anwendung der im vorigen Versuch gebrauchten Glasröhre A), so wurde aus jedem Liter verbrannten Wasserstoffs nicht 0.0113 g Wasserstoffhyperoxyd gewonnen, sondern die Ausbeute wurde um so geringer, je mehr Wasserstoffhyperoxyd sich im Wasser bereits angehäuft hatte.

Wurden z. B. 15 ccm Wasser (für dessen genügende Abkühlung selbstverständlich gesorgt war) der Berührung mit der Flamme jenes (unter 12 cm Quecksilberdruck ausströmenden) Gasgemisches ausgesetzt, so nahm es aus 1725 ccm verbrannten Wasserstoffs 0.016 g Wasserstoff-

hyperoxyd auf, d. h. für 1 L Wasserstoff 0.0092 g. (Hierbei hatte sich die Wassermenge gleichzeitig durch das aus der Verbrennung herrührende Wasser um 1.04 ccm vermehrt.)

Durch weitere 2741 ccm brennenden Wasserstoffs stieg die Menge des Wasserstoffhyperoxyds auf 0.0295 g, hatte sich demnach um 0.0135 g vermehrt, was für 1 L verbrannten Wasserstoff nur 0.0049 g Wasserstoffhyperoxyd ergiebt.

Bei weiterer Fortsetzung des Versuchs stieg durch 2518 ccm verbrannten Wasserstoffs die Menge des H_2O_2 auf 0.0395 g, hatte demnach um 0.010 g zugenommen, was für 1 Liter verbrannten Wasserstoffs nur noch 0.004 g H_2O_2 ergiebt[1]).

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Flamme des Wasserstoffs an Wasser nicht nur H_2O_2 abgiebt, sondern einen Theil desselben durch weitere Einwirkung wieder zerstört.

In Folge dieses Umstandes hat die Anhäufung des Wasserstoffhyperoxyds eine Grenze. War durch fortgesetzte Einwirkung der Flamme der Gehalt des Wassers an H_2O_2 bis auf $^1/_{345}$ (d. h. bis auf 290 mg in 100 ccm) gestiegen, so war, wenigstens in meinen bisherigen Versuchen, das Maximum der Concentration erreicht. Zwar gab die Flamme immer noch mehr H_2O_2 ab, als sie zerstörte, da aber gleichzeitig eine entsprechende Menge des in der Flamme erzeugten Wassers sich niederschlug, so erhöhte sich der Procentgehalt nicht mehr. Ich zweifle indess trotz meiner sehr zahlreichen, vergeblichen Versnche nicht, dass es durch verbessertes Verfahren gelingen wird, aus Wasserstoffflammen noch grössere Mengen H_2O_2 und von stärkerer Concentration zu erzielen. Im Uebrigen ergiebt sich schon aus den bisherigen Versuchen die überraschende Thatsache, dass durch eine Verbrennung in Glühhitze eine weit concentrirtere Wasserstoffhyperoxydlösung erhalten werden kann, als durch die langsame Verbrennung irgend eines Körpers bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei ist das so gewonnene H_2O_2 chemisch rein. Es lässt beim Verdampfen keinen Rückstand, reagirt neutral und enthält weder Ammoniak noch salpetrige oder Salpetersäure. (Die Lösung mit etwas Kaliumhydrat zur Trockniss verdampft, gab, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Jodzinkstärke keine Bläuung, auch nicht auf nachherigen Zusatz von Zinkstaub.)

---

[1]) Die capillare Mündung der Glasröhre hatte sich während dieses Versuches nicht geändert, und als man dieselbe Flamme wieder auf 200 ccm Wasser, das noch kein Wasserstoffhyperoxyd enthielt, einwirken liess, wurden aus 1 Liter verbrannten Wasserstoffs bei gleicher Versuchsdauer wieder nahezu ebenso viel H_2O_2 wie früher (0.0108 g) gewonnen.

Die von Wasserstoffhyperoxydbildung begleitete Verbrennung des Wasserstoffs geht aller Wahrscheinlichkeit nach, wie die des Kohlenoxyds, unter Mitwirkung von Wasser vor sich und würde hiernach in folgenden zwei Stadien verlaufen:

$$1.\quad H_2 + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + O_2 = 2\,H_2O + H_2O_2,$$

$$2.\quad H_2O_2 + H_2 = 2\,H_2O.$$

Nach dieser Annahme würde sich der inactive, gasförmige Wasserstoff bei seiner Verbrennung in Glühhitze in gleicher Weise verhalten, wie der an Palladium gebundene, active Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur, da sich letzterer, wie ich nachgewiesen habe, nur bei Gegenwart von Wasser oxydirt und hierbei ebenfalls intermediär Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Es wäre aber möglich, dass Wasserstoff in Glühhitze auch ohne Mitwirkung von Wasser direct mit den Molekülen des Sauerstoffs sich vereinigt, dann ginge seine Verbrennung in folgender Weise vor sich:

$$1.\quad H_2 + O_2 = H_2O_2,$$

$$2.\quad H_2 + H_2O_2 = 2\,H_2O.$$

Mag nun der Process unter Mitwirkung des Wassers stattfinden oder nicht — in jedem Falle verbrennt der Wasserstoff zunächst zu Hyperoxyd und dann erst zu Wasser und seine Verbrennung besteht lediglich aus zwei einander folgenden Reductionsvorgängen, die durch glühenden Wasserstoff bewirkt werden.

Dass sich H_2O_2 in der Wasserstoffflamme durch Oxydation von Wasser mittelst aus den Sauerstoffmolekülen abgespaltener Atome bilden könne, diese Annahme ist völlig ausgeschlossen. Ich habe schon früher durch zahlreiche Versuche erwiesen[1]), dass in Verbrennungsprocessen active Sauerstoffatome nicht auftreten und Wasser überhaupt nicht oxydbar ist. Auch ist nicht einzusehen, weshalb abgespaltene Sauerstoffatome es vorziehen sollten, sich in Anwesenheit des glühenden, sauerstoffgierigen Wasserstoffs nicht mit diesem, sondern mit indifferentem Wasser zu verbinden. Gleichwohl habe ich speciell für den vorliegenden Fall noch folgenden Versuch gemacht:

Ich liess die Flamme eines Gemisches von Wasserstoff und schwefliger Säure auf Wasser genau in derselben Weise, wie in den oben angeführten Experimenten einwirken. Die vorher farblose Flamme wird bei Berührung mit Wasser intensiv blau und es scheidet sich reichlich freier Schwefel aus, während man gleichzeitig den Geruch von Schwefelwasserstoff bemerkt. Von Wasserstoffhyperoxyd entsteht, da es durch die genannten Producte zerstört wird, keine Spur.

[1]) Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung u. s. w.

Es ist wohl nicht gestattet, anzunehmen, dass in einer Flamme, in der schweflige Säure zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird, active Sauerstoffatome vorhanden sind. Die Wasserstoffflamme an sich hat immer reducirende Eigenschaften. Nur an ihrem äussersten Saume, wo ihre Verbrennung vollendet ist, kann sie oxydirend wirken, aber nur mittelbar dadurch, dass sie eine Temperatur erzeugt, welche die Verbrennung vieler Körper herbeiführt.

---

376. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber die α(Py)-m(B)-Dichinolyline.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die über das Chinin bis heute vorliegenden Untersuchungen geben der Vermuthung Raum, dass diesem Alkaloïd als Muttersubstanz ein hydrirtes Dichinolylin zu Grunde liege. Unter Dichinolylin versteht man jetzt wohl allgemein einen Complex von zwei Chinolinmolekülen, die unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zusammengetreten sind.

Der Name Dichinolin muss den wirklich polymeren Chinolinen reservirt bleiben, deren Formel, wie das Dichinolin von Williams[1]) und Claus[2]) ein Vielfaches des Chinolins ohne Austritt von Wasserstoff repräsentirt.

Von den vielen denkbaren Isomeren des Dichinolylins sind bisher drei dargestellt worden, aber nur eines ist seiner Constitution nach bekannt; es ist dies das Dichinolylin, wie es von W. Roser[3]), von E. Ostermayer und W. Henrichsen[4]), von O. W. Fischer[5]) aus Benzidin und von A. Claus[6]) aus Azobenzol mittelst der Skraup-schen Reaction dargestellt worden ist. Hier sind zwei Chinoline in ihren Benzolkernen mit einander verkettet und zwar so, dass die Bindestelle zu dem Pyridin-Stickstoff sich in der Parastellung befindet:

---

[1]) Chem. News 37, 85.

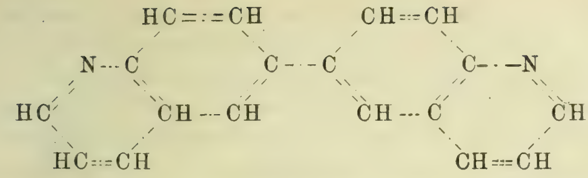
[2]) Diese Berichte XV, 1940.

[3]) Diese Berichte XVII, 1817 u. 2757.

[4]) Diese Berichte XVII, 2444.

[5]) Wien. Mon. 5, 417.

[6]) Diese Berichte XVII, 2380.



Man kann dieses Dichinolylin mit dem Namen para-(B)para-(B)-Dichinolylin bezeichnen.

Ausser diesem seiner Constitution nach bekannten Dichinolylin sind noch zwei weitere, α- und β-Dichinolylin bezeichnete Verbindungen dargestellt worden, über deren Constitution man noch im Unklaren ist.

Das α-Dichinolylin wurde von H. Weidel[1]) aus Chinolin und Natrium dargestellt, das β-Dichinolylin von Japp und Graham[2]) beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Chinolin, von W. Königs[3]) und H. Weidel[4]) beim Destilliren von Cinchoninsäure mit Aetzkalk, von O. Fischer und H. van Loo[5]) beim Destilliren von Orthochinolinsulfosäure, von J. Zimmermann und A. Müller[6]) beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren und, wie baldigst des Näheren berichtet werden wird, im hiesigen Laboratorium von J. Spady beim Destilliren der β-Isopropylchinolin-α-carbonsäure über Aetzkalk.

Bei dem α-Dichinolylin könnte möglicherweise die Verkettung im Pyridinkerne stattgefunden haben, weil dessen Bildung eine analoge ist wie die des Dipyridins aus Pyridin und Natrium. Es ist dies aber nur eine Vermuthung, denn die von H. Weidel ausgeführte Oxydation der Basis hat noch zu keinem aufklärenden Resultate geführt.

Das β-Dichinolylin möchte man auf Grund der Synthese von J. Zimmermann und A. Müller als ein Diphenylderivat ansprechen, da es, wie das Diphenyl aus Benzol, aus Chinolin beim Durchleiten dieser Verbindung durch glühende Röhren entsteht. Damit lässt sich aber wieder die Synthese aus den Chinolin(py)carbonsäuren wenig in Einklang bringen.

Es ist demnach bisher noch kein Dichinolylin dargestellt worden, bei dem sicher angenommen werden könnte, dass die Bindung der beiden Chinolinreste entweder beiderseits oder einseitig im Pyridinkerne stattgefunden hätte.

---

[1]) Wien. Mon. 2, 491.

[2]) Chem. soc. 39, 174.

[3]) Diese Berichte XII, 97.

[4]) Wien. Mon. 2, 501.

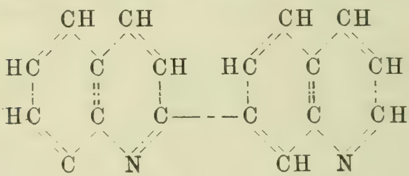
[5]) Diese Berichte XVII, 1899.

[6]) Diese Berichte XVII, 1965.

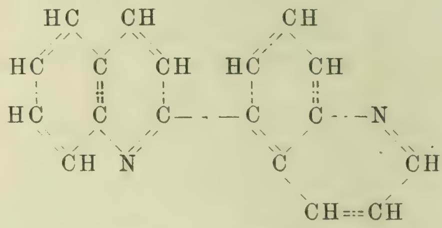
Die Synthese eines Dichinolylins, bei dem ein Pyridinkern an der Bindung sich betheiligt, schien uns nun auf folgende Weise möglich:

Durch Einwirkung von Meta-Nitrozimmtaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure sollte nach der Methode von O. Döbner und W. v. Miller zunächst ein *m*-Nitrophenylchinolin dargestellt werden, das wir durch Reduction in eine Amidoverbindung überzuführen hofften.

Aus diesem Amidophenylchinolin konnten durch Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart eines Oxydationsmittels nach der Skraup-schen Synthese der Theorie nach zwei isomere α(Py)-*m*(B)-Dichinolilyne entstehen, je nachdem die Schliessung des Pyridinringes in der Para- oder Ortho-Stellung zum Stickstoff in der Weise erfolgte, wie es folgende Formeln versinnlichen:



und



Da jedoch Skraup unseres Wissens in diesen Fällen immer nur eine Verbindung erhalten konnte, so haben auch wir nur ein α(Py)-*m*(B)-Dichinolylin erwartet, desto grösser war aber unsere Ueberraschung, beide hier mögliche Isomere zu bekommen.

Die so gewonnenen Verbindungen sind aber weder mit dem α- noch mit dem β-Dichinolylin identisch, sondern neue Isomere dieser Klasse von Körpern.

Wir gingen zur Gewinnung unserer Basen vom Metanitrozimmtaldehyd aus, weil wir uns diesen (nach einer, diese Ber. XVIII, p. 483, näher beschriebenen Methode) in grösserer Menge beschafft hatten.

m-Nitrophenylchinolin.

Wird ein Gemisch von 50 g *m*-Nitrozimmtaldehyd, 30 g Anilin und 100 g concentrirter Salzsäure in einem Kolben im Schwefelsäurebade gegen 3 Stunden erhitzt, bis die Temperatur allmählich auf 140° gestiegen ist, so verwandelt sich das in erster Linie entstandene, in hellgelben Nadeln krystallisirende, salzsaure Anilid des *m*-Nitrozimmt-

aldehyds in eine dunkelbraune Schmelze, die neben vielem Harz salzsaures *m*-Nitrophenylchinolin einschliesst. Um letzteres zu isoliren, wurde die Schmelze wiederholt mit grösseren Mengen stark salzsauren Alkohols ausgekocht. Die erschöpfte, bröcklige Harzmasse haben wir nicht näher untersucht.

Die alkoholischen Lösungen hingegen wurden auf $^1/_3$ Volum eingeengt, von dem nach dem Erkalten abgeschiedenen Harze abgegossen und nun mit demselben Volumen Wasser verdünnt. Es scheidet sich Harz aus, dessen Abscheidung durch kräftiges Schütteln beschleunigt wird. Man giesst ab, entfernt, wenn nöthig, durch neuen Wasserzusatz noch vorhandene Harzmassen, stumpft den grössten Theil der Salzsäure mit Ammoniak ab und versetzt die noch klare Lösung mit essigsaurem Natron. Es scheidet sich dann beim Stehen neben mit niedergerissenen, amorphen Massen das *m*-Nitrophenylchinolin in Nadeln ab. Es ist vortheilhaft, die verschiedenen ausgefällten Harze noch einmal mit salzsaurem Alkohol auszukochen und, wie eben beschrieben, zu behandeln. Das *m*-Nitrophenylchinolin wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, der die Verunreinigungen nach dem Erkalten in Lösung hält, gereinigt. Die Ausbeute aus 100 g *m*-Nitrozimmtaldehyd auf diesem zeitraubenden Wege beträgt nur 20—23 g rohes *m*-Nitrophenylchinolin.

Um dasselbe vollständig zu reinigen, muss es mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Die reine Basis krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 124° schmelzen. In kaltem Alkohol und Aether ist sie schwer löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0.2380 g Substanz gaben 0.6300 g Kohlensäure und 0.0910 g Wasser.

0.2295 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 719 mm Barometerdruck und 22° C.

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	72.00	72.19 pCt.
H	4.00	4.25 »
N	11.20	11.25 »

Das *m*-Nitrophenylchinolin ist eine schwache Base. Sie verbindet sich nur mit starken Säuren zu Salzen, die schon durch Wasser zersetzt werden.

Salzsaures Salz. Scheidet sich aus einer heissen, salzsauren Lösung in wässerigem Alkohol als Gallerte ab, die sich erst bei längerem Stehen in warzenförmige Krystalle verwandelt. Diese verlieren die Salzsäure an der Luft und werden von Wasser zersetzt.

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure Lösung der Base in wässerigem Alkohol mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Doppelsalz sofort in Form von Täfelchen aus. Dieselben sind schwer löslich in heisser, salzsaurer Lösung.

0.6165 g Substanz gaben 0.1315 g Platin.

	Berechnet für $(C_{15}H_{10}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	21.38	21.33 pCt.

Pikrinsaures Salz. Aus einer alkoholischen Lösung der Base fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung das Salz sofort in Täfelchen aus, die beim Waschen mit Alkohol anscheinend zersetzt werden.

m-Amidophenylchinolin.

Das *m*-Nitrophenylchinolin wird in Portionen von 25 g bei Zusatz von Alkohol sehr leicht durch Zinn und concentrirte Salzsäure bei Wasserbadwärme reducirt. Es scheidet sich beim Erkalten ein sehr schwer lösliches Zinnchlorürdoppelsalz aus, das sich beim Verdünnen mit heissem Wasser wieder auflöst. Nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrates krystallisirt das salzsaure Salz des *m*-Amidophenylchinolins in langen, fadenförmigen Krystallen aus. Um die freie Base zu isoliren, wird dieselbe durch Ammoniak abgeschieden. Sie fällt als Oel nieder, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Um die Substanz zu reinigen, wird sie am besten in das schwer lösliche, gut krystallisirende, schwefelsaure Salz verwandelt, dieses mit Ammoniak zersetzt und die Base aus heissem, wässerigem Alkohol umkrystallisirt.

Das reine *m*-Amidophenylchinolin krystallisirt in centimeterlangen, glänzenden Nadeln, die bei 120° schmelzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt die Base aus heissem Wasser in dünnen Nädelchen. Leicht löslich ist sie in Aether, Benzol und Methylalkohol, schwer löslich in Ligroïn. Bei hoher Temperatur scheint sie unzersetzt flüchtig zu sein.

0.2410 g Substanz gaben 0.7230 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.

0.2095 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 712 mm Barometerdruck und 22° C.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden
C	81.82	81.82 pCt.
H	5.45	5.69 »
N	12.73	12.70 »

Die Base bildet zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze sind farblos, die basischen intensiv gelb gefärbt, jedoch ohne Färbevermögen. Letztere bilden sich leicht aus ersteren durch Zusatz

von essigsaurem Natron oder durch theilweise Neutralisation mit Ammoniak.

Neutrales salzsaures Salz. Krystallisirt, wie erwähnt, in farblosen, asbestähnlichen, fadenförmigen Nadeln, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

Neutrales schwefelsaures Salz. Ist schwer löslich in kalter, verdünnter Schwefelsäure, leicht löslich in heisser und krystallisirt beim Erkalten in dicken, farblosen Prismen. Dieselben lösen sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung in basisches Salz mit gelber Farbe, sind unlöslich in Alkohol und schmecken scharf wie Pfeffer. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wobei das Salz eine hochrothe Farbe annimmt, die bei Aufnahme von Wasser wieder verschwindet.

0.7730 g Substanz gaben 0.5170 g Baryumsulfat.

0.8875 g Substanz verloren bei 100° 0.0870 g Wasser.

	Berechnet für $(C_{15}H_{12}N_2)H_2SO_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2SO_4	27.68	28.17 pCt.
H_2O	10.17	9.80 »

Platindoppelsalz. Wird eine heisse, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein harziger Niederschlag ab, der sich bei weiterem Erhitzen in ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt. Dasselbe wurde mit Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.6185 g Substanz gaben 0.1920 g Platin.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	30.89	31.04 pCt.

Wird eine kalte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein Doppelsalz in langen, feinen Nadeln aus. Dasselbe gab, mit Salzsäure gewaschen, bei mehrmaliger Darstellung einen Platingehalt, der auf keine einfache Formel bezogen werden konnte. Am nächsten lagen die Platinwerthe der Formel $(C_{15}H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4$ (berechnet 22.89 pCt. Platin, gefunden 23.96 und 23.93 pCt.). Beim Erhitzen der Lösung geht dieses Salz in das oben beschriebene Doppelsalz über.

m-Nitrophenylhydrochinolin.

Die bei der Reinigung des *m*-Nitrophenylchinolins abfallenden, schwer löslichen, braunen Schmieren wurden in Alkohol gelöst und stehen gelassen. Bei monatelangem Stehen krystallisirte in geringer Menge (etwa 4 g) eine Substanz in Täfelchen aus, die sich bei näherer Untersuchung als nicht identisch mit *m*-Nitrophenylchinolin erwies. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, aus dem

der Körper in hellgelben Täfelchen ausfällt, zeigt derselbe den constanten Schmelzpunkt 100—101°.

Die Analyse ergab:

0.2770 g Substanz gaben 0.7200 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

0.2250 g Substanz gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 725 mm Barometerdruck und 24° C.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	70.87	70.96 pCt.
H	5.52	5.72 »
N	11.02	11.09 »

Die Substanz ist, wie diese Zahlen und die spätere Untersuchung ergaben, Nitrophenylhydrochinolin. Das salzsaure Salz krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in seideglänzenden Nadeln.

Wird die salzsaure, alkoholische Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so fällt eine Nitrosoverbindung in Oeltröpfchen nieder, die beim Stehen krystallinisch erstarren. Aus heissem, verdünnten Alkohol scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in farblosen Nädelchen ab, die bei 71° schmelzen und in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Nitrosoreaction geben.

Das Auftreten dieses Nitrophenylhydrochinolins neben *m*-Nitrophenylchinolin ist nach den Erfahrungen von O. Doebner und W. v. Miller leicht verständlich, da der bei dieser Synthese frei werdende Wasserstoff bisher immer einen Theil der resultirenden Chinaldinbase reducirt hat. So entsteht neben Chinaldin Hydrochinaldin (siehe O. Doebner und W. v. Miller) [1]). Immerhin ist es aber in diesem Falle besonders bemerkenswerth, wie leicht der Wasserstoff die α-substituirten Chinoline zu hydriren vermag, dass sogar die Nitrogruppe intact geblieben ist, während der Pyridinkern hydrirt wurde. Bei der Skraup'schen Synthese sehen wir ein ganz anderes Verhalten; man muss eine Nitroverbindung zusetzen, wenn die Synthese gelingen soll, so wenig wird der Wasserstoff von den hierbei entstehenden Basen aufgenommen.

Wird dieses Nitrophenylhydrochinolin mit Zinn und concentrirter Salzsäure reducirt, so geht die Nitrogruppe in die Amidogruppe über. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt, aus dem eingeengten Filtrat die Base mit kohlensaurem Natron gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren desselben ein dicker Syrup, der in seinen Eigenschaften, sowie in der Krystallform des salzsauren Salzes mit dem *m*-Amidophenylhydrochinolin übereinstimmt, das wir, wie gleich gezeigt werden soll, auf anderem Wege, nämlich durch Reduction des *m*-Amidophenylchinolins, erhalten haben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1698 und 1712.

m-Amidophenylhydrochinolin.

Wird *m*-Amidophenylchinolin mit Zinn und concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Alkohol am aufsteigenden Kühler 2—3 Stunden erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat vom Schwefelzinn bis zur Krystallhaut eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten ein salzsaures Salz aus, das sich vom salzsauren *m*-Amidophenylchinolin wesentlich unterscheidet. Dasselbe ist schwer löslich in kalter Salzsäure, leicht löslich in heisser und krystallisirt in röthlich gefärbten, monoklinen Täfelchen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich.

0.5225 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0.5045 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2(HCl)_2$		Gefunden
HCl	24.58	24.56 pCt.

Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung einen rothen, amorphen Niederschlag; Kaliumbichromat zersetzt die Verbindung sofort unter Abscheidung amorpher, brauner Massen. Essigsaures Natron erzeugt keine Gelbfärbung des basischen Salzes, dasselbe ist farblos.

Wird aus dem reinen, salzsauren Salze die Basis mit kohlensaurem Natron freigemacht und mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren desselben ein fadenziehender Syrup, der über Schwefelsäure gestellt, nicht krystallisirt. Die Base ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, bei 100^0 wird sie dünnflüssig und entwickelt einen unangenehmen Geruch.

0.3250 g Substanz gaben 0.9505 g Kohlensäure und 0.2160 g Wasser.

0.2530 g Substanz gaben 30 ccm Stickstoff bei 715 mm b und 25^0 t.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$		Gefunden
C	80.35	79.76 pCt.
H	7.15	7.38 »
N	12.50	12.52 »

Gegen Oxydationsmittel ist diese Verbindung sehr empfindlich. Sie giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, reducirt jedoch Fehling'sche Lösung nicht.

Das salpetersaure Salz der Basis ist in überschüssiger Säure ebenfalls schwer löslich; es reducirt salpetersaures Silber.

Wird die abgekühlte, wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit einer äquivalenten Menge Natriumnitrit versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und kohlensaures Natron fällt einen rothgelben, amorphen Nitrosokörper, der sich in starken Säuren mit fuchsinrother Farbe löst und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt.

m-Hydroxyphenylchinolin.

Das *m*-Amidophenylchinolin wird in Portionen von 5 g in warmer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit einem halben Liter Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen auf 0^0 mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Die rothbraune Lösung wird schnell zum Kochen erhitzt, wobei sich unter Stickstoffentwickelung amorphe Massen abscheiden und die Flüssigkeit sich hellroth färbt.

Nach dem Filtriren der erkalteten Lösung fällt kohlensaures Natron das Phenol als harzige Masse, die beim Stehen sehr bald krystallinisch erstarrt. Um das Phenol zu reinigen, wird es am besten einige Male aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die reine Base krystallisirt in langen Nadeln, die bei 156^0 schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

0.2965 g Substanz gaben 0.8815 g Kohlensäure und 0.1355 g Wasser.

0.2630 g gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 718 mm b und 21^0 t.

Berechnet für $C_{15}H_{10}NOH$		Gefunden
C	81.45	81.08 pCt.
H	4.98	5.07 »
N	6.33	6.36 »

Das Phenol wird von Säuren und fixen Alkalien mit gelber Farbe gelöst.

Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind bei Gegenwart von freier Säure sehr schwer löslich und krystallisiren in gelben Nädelchen.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heisser, salzsaurer Lösung in schiefen Täfelchen.

Das Natronsalz ist in Natronlauge in der Kälte sehr schwer löslich und krystallisirt aus heisser in glänzenden, gelben Blättchen.

α-Phenylchinolin.

Es war zwar mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass das *m*-Nitrophenylchinolin das Nitrophenylradical an der α-Stellung im Pyridinkerne angelagert enthalte, wie das nach gleicher Synthese dargestellte α-Phenylchinolin, gleichwohl haben wir es nicht für überflüssig gehalten, diese Annahme experimentell zu beweisen, indem wir das *m*-Hydroxyphenylchinolin durch die Destillation mit Zinkstaub in das zu Grunde liegende Phenylchinolin überführten.

Das *m*-Hydroxyphenylchinolin wurde in Portionen von 3 g, mit der 10fachen Menge Zinkstaub innig gemischt, in Verbrennungsröhren, deren offenes Ende nach abwärts gebogen war, allmählig bis zur Rothgluth erhitzt. Es destillirte so ein Oel, das in dem abwärts gebogenen Theil der Röhre krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute ist mangelhaft.

Um die Masse zu reinigen, wurde sie in Salzsäure aufgenommen, das Unlösliche mit Aether entfernt, die Base durch einen Ueberschuss von Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Abdestilliren hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Um die Substanz zu reinigen, wurde sie zwischen Papier gepresst und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisirte in Prismen, die bei 83° schmolzen.

0.2395 g Substanz gaben 0.7690 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

0.1750 g Substanz gaben 11.5 ccm Stickstoff bei 719 mm b und 21° t.

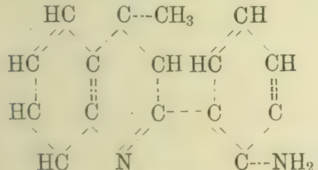
	Berechnet für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.80	87.57 pCt.
H	5.37	5.54 »
N	6.83	7.10 »

Das Platindoppelsalz krystallisirte in concentrisch verwachsenen, kurzen Prismen; das chromsaure Salz schied sich aus concentrirter Lösung als Harz ab, aus verdünnter krystallisirte es in rothen Prismen.

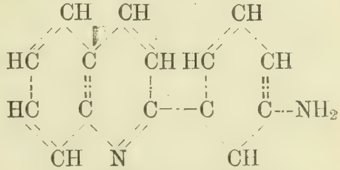
Die erhaltene Base zeigt sich somit in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit dem α-Phenylchinolin, welches O. Doebner und W. v. Miller[1]), sowie O. Friedländer und C. F. Göhring[2]) beschrieben haben.

Das *m*-Amidophenylchinolin und seine Umwandlungsproducte stehen ihrer Zusammensetzung nach in nicht sehr ferner Beziehung zu dem vor einigen Jahren von O. Fischer und Ch. Rudolph[3]) beschriebenen Flavanilin, das diese Forscher aus Acetanilid beim Erhitzen mit Chlorzink erhalten haben.

Das Flavanilin ist amidophenylirtes Lepidin, unsere Base amidophenylirtes Chinolin. Die Amidogruppe nimmt beim Flavanilin die Orthostellung ein, bei unserer Base die Metastellung:



Flavanilin



m-Amidophenylchinolin.

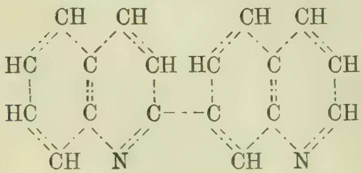
Die Eigenschaften sind indess bei diesen in der Constitution so ähnlichen Körpern ausserordentlich verschieden; insbesondere zeigen

[1]) Diese Berichte XVI, 1664.
[2]) Diese Berichte XVI, 1835.
[3]) Diese Berichte XV, 1500.

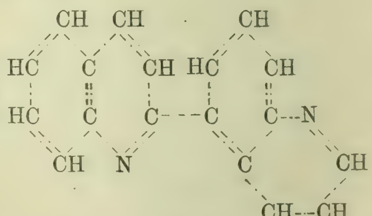
die Salze unserer Base, so wie der entsprechenden Hydroxyverbindung keinerlei Färbevermögen; die Reduction mit Zinn und Salzsäure, welche beim Flavanilin nicht gelungen ist, geht bei unserer Basis äusserst leicht von Statten; nicht allein, dass das *m*-Amidophenylchinolin leicht in die hydrirte Basis übergeführt wird, zeigt das Auftreten des Nitrophenylhydrochinolins, dass sich der Wasserstoff unter Umständen sogar leichter auf den Pyridinkern als auf die Nitrogruppe wirft. O. Fischer und Ch. Rudolph erklären die Nichtreducirbarkeit des Flavanilins in der Weise, dass sie annehmen, die Reduction des Pyridinringes beginne an dem Kohlenstoffatom, wo beim Flavanilin der Amidophenylrest sitzt und der letztere verhindere die Reduction. Da in unserem Falle der Amidophenylrest ebenfalls die *α*-Stellung im Pyridinringe einnimmt, die Reduction aber gleichwohl leicht stattfindet, so trifft obige Erklärung nicht zu. Wir sind daran die Verbindung darzustellen, deren Homologes das Flavanilin ist, indem wir vom Orthonitrozimmtaldehyd ausgehen wollen. Wir erwarten bei dieser Verbindung Eigenschaften, welche denen des Flavanilins ähnlicher sind, als die des *m*-Amidophenylchinolins, wozu namentlich auch das Färbevermögen zu zählen sein wird.

α(Py)*m*(B)-Dichinolyline.

Wie bereits erwähnt, konnten aus dem *m*-Amidophenylchinolin durch die Skraup'sche Chinolinsynthese der Theorie nach sich zwei isomere Dichinolyline ergeben:



und



Es ist aber bis jetzt bei allen Metaverbindungen die Condensation nur nach einer Richtung hin beobachtet worden, bei der Behandlung unseres *m*-Amidophenylchinolins mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz einer Nitroverbindung sind jedoch merkwürdiger Weise beide Isomere aufgetreten. Wir haben bis jetzt diese zwei

Dichinolyline nicht oxydirt, können daher noch nicht sagen, welche Constitution jedem einzelnen zukommt, immerhin hat indess das uns zur Verfügung stehende Material ausgereicht, eine Reihe von Eigenschaften beider Verbindungen festzustellen und ihre Verschiedenheit zweifellos zu constatiren.

α(Py)*m*(B)-Dichinolylin vom Schmelzpunkt 159⁰.

20 g *m*-Amidophenylchinolin, 70 g Glycerin und 60 g concentrirte Schwefelsäure wurden unter Zusatz von 15 g *o*-Nitrophenol auf dem Sandbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Es tritt alsbald eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung noch zwei Stunden lang erwärmt wurde. Die Reactionsmasse wurde mit zwei Liter Wasser verdünnt und stehen gelassen, wobei sich amorphe, humusartige Massen absetzten. Nach dem Filtriren wurde auf $^1/_3$ Volum eingedampft, mit Natronlauge übersättigt und die Lösung mit dem harzigen Niederschlage wieder zwölf Stunden stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle aus und die anfangs weiche Harzmasse wurde fest, so dass sie zerkleinert und ausgewaschen werden konnte. Dieselbe hat einen chinolinartigen Geruch. Sie wurde an der Luft getrocknet, dann fein zerrieben und 3—4 mal mit Benzol ausgekocht. Die Lösungen hinterliessen nach dem Abdestilliren des Benzols ein dunkelbraunes Oel, das beim Stehen zum Theil erstarrte. Um die Krystalle zu reinigen wurde das Ganze in Benzol aufgenommen und mit dem gleichen Volum Aether versetzt. Es fielen amorphe Verunreinigungen aus, die abfiltrirt wurden. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Benzols hinterblieb eine von dunkelbraunem Oel durchtränkte Krystallmasse. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig Alkohol gedeckt. So hinterblieb das Dichinolylin vom Schmelzpunkt 159⁰ wenig gefärbt und nahezu rein. Die Ausbeute betrug 7 g. Das nebenbei entstehende, chinolinartig riechende Oel repräsentirt das zweite rohe Dichinolylin, welches bei weiterer Reinigung ebenfalls krystallisirt erhalten wird, und von dem weiter unten die Rede sein soll.

Das Dichinolylin krystallisirt aus heissem Alkohol nach den Messungen des Hrn. Prof. K. Haushofer in »kleinen Täfelchen von lebhaftem Fettglanz und rectangulären oder quadratischen Umrissen, welche dem monoklinen System angehören und die Combination $\infty P . oP . \infty \text{Ꝑ} \infty . -\text{Ꝑ} \infty$ repräsentiren, tafelförmig durch Vorwalten der Fläche $\infty \text{Ꝑ} \infty$. Auf dieser Fläche steht eine optische Axe annähernd senkrecht; im polarisirten Lichtkegel kommt ihr Interferenzbild zur Erscheinung«.

Die Base schmilzt bei 159⁰, ist schwer löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol und ist nicht unzersetzt destillirbar.

0.2520 g Subst. gaben 0.7790 g CO_2 und 0.1130 g H_2O.
0.2430 g Subst. gaben 24.5 ccm N bei 713 mm b und 19° t.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$		Gefunden
C	84.38	84.30 pCt.
H	4.68	4.98 »
N	10.94	10.91 »

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus wässerigem, salzsaurem Alkohol in zackigen Blättern. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°, daneben aber auch Salzsäure. In Wasser ist das Salz leicht und ohne Zersetzung löslich.

I. 0.5160 g Substanz gaben 0.4025 g Chlorsilber.
II. 0.5710 g Substanz gaben 0.4475 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$		Gefunden I.	II.
HCl	20.00	19.84	19.93 pCt.

Schwefelsaures Salz. Wird eine heisse, alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure versetzt, so krystallisirt beim Stehen das Salz in concentrisch verwachsenen Nädelchen aus. Dasselbe löst sich leicht in Wasser. Der Schwefelsäuregehalt wurde aber immer zu hoch gefunden (berechnet für $C_{18}H_{12}N_2H_2SO_4$ 27.68 pCt. H_2SO_4, gefunden H_2SO_4 29.69 und 29.19 pCt.).

Platindoppelsalz. Wird eine heisse, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Salz als schweres, krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe ist auch in heisser Salzsäure schwer löslich.

0.4235 g Substanz gaben 0.1235 g Platin.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	29.23	29.18 pCt.

Pikrinsaures Salz. Fällt aus einer heissen Lösung der Base in Alkohol auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort als Krystallpulver nieder. Es ist in heissem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 240°.

0.2375 g Substanz gaben 34.4 ccm Stickstoff bei 722 mm b u. 23° t.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$		Gefunden
N	15.68	15.59 pCt.

Monojodmethylat. Wird die methylalkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl am aufsteigenden Kühler einige Zeit erwärmt, so scheidet sich das Jodmethylat als gelbes Krystallpulver ab. Es ist nicht möglich, zwei Jodmethyle anzulagern, auch dann nicht, wenn

man die Base mit überschüssigem Jodmethyl während zwei Stunden im Wasserbade erhitzt.

Das Monomethylat krystallisirt aus heissem, methylalkoholischem Wasser in goldgelben, büschelförmig verwachsenen Nadeln, die bei 263° schmelzen.

0.5000 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2905 g AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2JCH_3$	Gefunden
J	31.91	31.40 pCt.

Im Filtrat von AgJ schied sich beim Stehen ein lichtbeständiges Doppelsalz von $AgNO_3$ mit der salpetersauren Ammoniumbase ab. Dasselbe scheint von Wasser zersetzt zu werden.

Das Dichinolylin aus Benzidin bildet bei 100° im Rohr ein Dimethylat, das α-Dichinolylin von H. Weidel giebt unter diesen Umständen ein Monomethylat.

α-(Py)*m*-(B)Dichinolylin vom Schmelzpunkte 115°.

Neben dem oben erwähnten Dichinolylin entsteht in etwas geringerer Menge (5 g) ein isomeres Dichinolylin, welches in fester, krystallisirter Form aus dem chinolinartig riechenden Oele erhalten wurde, das neben den Krystallen vom Schmelzpunkte 159° auftrat.

Zur Isolirung des Dichinolylins wurde dieses Oel vom Alkohol und Benzol grösstentheils befreit und dann mit viel Aether vermischt, worauf sich dunkelbraune, schmierige Massen abschieden. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein braunes, zähflüssiges Oel, das, mit concentrirter Salzsäure und mit absolutem Alkohol vermischt, beim Stehen zu einem Brei erstarrte, der abgesaugt und mit absolutem Alkohol gedeckt wurde. Es hinterblieb so ein schön krystallisirtes, salzsaures Salz, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt wurde.

Wird das Dichinolylin auch aus dem ganz reinen salzsauren Salze durch Ammoniak frei gemacht, so fällt es anfangs immer als Harz nieder, das erst nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Aether und schwer löslich in Petroleumäther.

Wird eine ätherische Lösung mit Petroleumäther versetzt, so fallen vorhandene Verunreinigungen aus und die Base krystallisirt beim Verdunsten der abgegossenen Lösung in prächtigen Krystallen. Einer gütigen Mittheilung des Herrn Professor K. Haushofer entnehmen wir über dieselben Folgendes:

»Honiggelbe Krystalle von lebhaftem, diamantähnlichem Glanze, welche dem triklinen System angehören und durch

ein Prisma von ca. 60° Kantenwinkel charakterisirt sind. Grössere Krystalle zeigen gewöhnlich stark gewölbte Flächen und erinnern durch ungleichmässige Entwicklung einzelner Flächen im Habitus an die Form des Axinit.«

Die reine Base hat, aus Aether und Petroleumäther krystallisirt, den Schmelzpunkt 115°. Geringe Mengen von Verunreinigungen und von Wasser können aber denselben ganz bedeutend herabdrücken.

Die Analyse ergab Zahlen, welche exact auf die empirische Formel eines Dichinolylins stimmen.

0.2660 g Substanz gaben 0.8215 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.

0.2560 g Substanz gaben 27 ccm Stickstoff bei 715 mm b und 25° t.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Gefunden
C	84.38	84.23 pCt.
H	4.68	4.93 »
N	10.94	11.13 »

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in Täfelchen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Das lufttrockne Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser.

0.5250 g Substanz gaben 0.3905 g Chlorsilber.

0.2745 g Substanz gaben 0.5705 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2 + 3H_2O$	Gefunden
HCl	19.06	18.92 pCt.
C	56.39	56.68 »
H	5.22	5.32 »

Platindoppelsalz. Fällt als krystallinisches Pulver aus, wenn eine heisse, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Es wurde mit Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.4955 g Substanz gaben 0.1445 g Platin.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	29.23	29.6 pCt.

Pikrinsaures Salz. Fällt aus der alkoholischen Lösung der Base als gallertartiger Niederschlag, der auch bei längerem Stehen nur theilweise krystallinisch erhalten wird.

Chromsaures Salz krystallisirt aus heisser, verdünnter, wässeriger Lösung in concentrisch verwachsenen Prismen.

Leider hat das uns zur Verfügung stehende Material, dessen Reinigung umständlich ist, nicht ausgereicht, sämmtliche Derivate, die wir bei dem Dichinolylin vom Schmelzpunkte 159° dargestellt haben, auch bei diesem Dichinolylin zu gewinnen und zu untersuchen. Es

interessirt uns insbesondere das Verhalten desselben gegen Jodmethyl und gegen reducirende Agentien.

Wir sind eben daran, neues Material darzustellen und diese Versuche dann unverzüglich vorzunehmen. Die Oxydation beider Basen wird uns endlich auch Aufschluss geben, welche Constitution jedem der beiden Dichinolyline zukommt.

München, k. technische Hochschule.

377. Br. Pawlewski: Ueber das Vorkommen des Paraxylols im galizischen Petroleum.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Untersuchung[1]) eines westgalizischen Petroleums aus Kleczany bekam ich einige Resultate, die ich nachstehend mittheilen will.

Vor Allem habe ich die Quantität der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem untersuchten Petroleum zu bestimmen getrachtet. Erst nach vielen Versuchen bekam ich übereinstimmende Zahlen, nämlich: 4.9 ccm, 5.1 ccm, 4.8 ccm auf 100 ccm verbrauchtes Benzin, was ungefähr 2 pCt. aromatischer Kohlenwasserstoffe im Rohöle entspricht, und zwar auf die Art, dass ich Benzin (bis 150°), welches 30.6 pCt. des Rohöles ausmacht, aus einem kapillarförmig ausgezogenen Röhrchen durch eine 25—30 cm dicke Schicht Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) einführte.

Aus vielen Gründen können diese Zahlen die absolute Quantität der aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht ausdrücken, andere jedoch von den in Anwendung gebrachten Methoden geben noch weniger übereinstimmende Resultate.

Die aus dem Petroleum ausgeschiedenen Nitroderivate habe ich in zwei Farbstoffe übergeführt, von denen einer sich als beinahe reines Fuchsin, der andere als ein blauer, schwer auflöslicher Farbstoff — auf Grund vieler Reactionen, ähnlich den violetten Anilinfarbstoffen — herausgestellt hat.

Bei näherer Untersuchung des Petroleums hat sich herausgestellt, dass unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen vorzüglich Benzol und Paraxylol vorkommen, welche ich in grösseren Quantitäten aus-

[1]) Kosmos, Lwów 1885, p. 323—332.

geschieden und ihren Charakter genau festgestellt habe — ausser anderen, welche ich bis jetzt in reinem Zustande noch nicht erhalten habe. So viel mir bekannt ist, hat noch Niemand Paraxylol in Petroleum nachgewiesen. Aufgefunden habe ich es in dem entsprechenden Petroleumantheile durch Bromiren. Durch längeres (3 Wochen) Stehenlassen der zwischen 125—145° siedenden Fraction mit einer genügenden Menge Brom im zerstreuten Tageslichte haben sich an den Gefässwänden längliche Krystalle abgesetzt. Nach zweimonatlichem Stehenlassen habe ich diese Krystalle, deren Menge sich mittlerweile bedeutend vermehrt hatte, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser, schwacher Natronlauge und mit Alkohol gewaschen. Aus ca. 800 ccm Benzin betrug die Quantität der rohen Krystalle 15—20 g. Nach blos einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig zeigten sie den Schmelzpunkt 144.5—145°, und bei der Analyse habe ich gefunden:

C	36.19	—	statt	36.36	pCt.,
H	3.23	—	»	3.03	»
Br	60.45	60.52	»	60.60	»

was mich zu der Formel $C_8H_8Br_2$ geführt hat. Beide Bromatome lassen sich genau nach der Methode von K. E. Schulze[1]) bestimmen; sie befinden sich in den Seitenketten, deren hier zwei vorhanden sind, worauf die Eigenschaften dieses Körpers hinweisen. Es ist mithin Paraxylilenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2 = 1:4$, dargestellt von Grimaux; in völlig reinem Zustande zeigt es den Schmelzpunkt 145° und nicht 143°, aus Eisessig krystallisirt es in zolllangen, prismatischen Säulen und nicht in rhomboidalen Tafeln. Durch seinen hohen Schmelzpunkt unterscheidet sich dieser Körper leicht von anderen Bromderivaten.

Im untersuchten Petroleum tritt Paraxylol auf, während man bis jetzt im galizischen Rohöle nur Metaxylol nachgewiesen hat.

Lwów, chem.-techn. Laborat. der k. k. techn. Hochschule, Juli 1885.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1675.

378. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins in Beziehung zum Strychnin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 13. Juli.)

Schon seit langer Zeit ist man der Ansicht, dass Brucin und Strychnin zu einander in naher Beziehung stehen, ohne dass man bis jetzt im Stande war, diese Vermuthung entweder direct durch Darstellung des einen Alkaloïds aus dem andern, oder durch einen aus beiden Alkaloïden durch Abbau erhaltenen Körper zu bestätigen. Im Heft 6 d. J., S. 777 habe ich bereits über einen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ berichtet, welcher aus dem Brucin durch Oxydation mittelst Chromsäure und Schwefelsäure erhalten wurde. Es lag nunmehr der Gedanke nahe, Strychnin ebenso zu behandeln, um vielleicht ein Product zu erzielen, welches entweder mit dem aus dem Brucin gewonnenen identisch, oder demselben nahe verwandt wäre. Zur Ausführung des Versuchs wurde eine Lösung von Strychnin (Schmelzp. 284°) in verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und allmählich eine concentrirte Chromsäurelösung hinzugefügt. Nach beendigter Oxydation, die hier rascher von Statten ging, wie beim Brucin, wurde nach einem bereits früher mitgeteilten Verfahren[1]) das Platindoppelsalz des entstandenen Products dargestellt und aus diesem nach bekannter Weise die reine Substanz isolirt. Der so erhaltene Körper erwies sich seinem Verhalten nach als vollständig identisch mit dem Oxydationsproduct[2]) des Brucins, und bestätigten ausgeführte Analysen, dass ihm ebenfalls die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$ zuzuschreiben ist.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$		Gefunden
C	63.57	63.21 pCt.
H	5.96	6.41 »
N	9.27	9.20 »

Ber. für $(C_{16}H_{18}N_2O_4HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	19.18	19.23 pCt.

Aus dieser Thatsache, dass Brucin und Strychnin bei der Oxydation mit Chromsäure dasselbe Product liefern, ergiebt sich, dass beiden Körpern die Gruppe $C_{16}H_{18}N_2O_2$ gemeinsam ist, und dass die Verschiedenheit derselben nur in den durch Oxydation entfernten Resten C_5H_4 und $C_7H_8O_2$ zu suchen ist. Was die Natur dieses Restes

[1]) Diese Berichte XVII, S. 2849.

[2]) Aus einem Versehen ist früher der Schmelzpunkt 263°—264° angegeben. Die reine Substanz beginnt bei 285° zu schmelzen und zersetzt sich bei 290°—291° unter Kohlensäureentwicklung.

C_5H_4 beim Strychnin betrifft, so besteht derselbe wahrscheinlich aus den Trümmern eines Benzols, welches ähnlich, wie im Diphenyl, mit der Gruppe $C_{16}H_{18}N_2O_2$ verbunden ist, und daher bei der Oxydation ein Kohlenstoffatom unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen hinterlässt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass Strychnin bei der Behandlung mit Salpetersäure und Brom Substitutionsproducte liefert, was bei dem Körper $C_{16}H_{18}N_2O_4$ nicht der Fall ist.

Beim Brucin wird nicht C_5H_4 sondern $C_7H_8O_2$ abgespalten, wodurch es bei dem sonst mit dem Strychnin übereinstimmenden Verhalten wahrscheinlich wird, dass das Brucin ein in dem Benzolkern zweifach methoxylirtes Strychnin ist. Allerdings hat man in dem Brucin durch Behandlung mit Salzsäure bisher nur eine Methoxylgruppe[1]) in die Hydroxylgruppe verwandeln können, indessen ist es leicht möglich, dass die Auffindung eines durch Abspaltung von zwei Methyl etwa entstehenden Dioxyderivates durch Verharzung verhindert worden ist.

---

379. Martin Lange: Zur Theorie der Rosanilinbildung beim Nitrobenzolfuchsinprocess.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]
(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obgleich seit mehreren Jahren bedeutende Quantitäten Fuchsin, nach dem sogen. Nitrobenzolfuchsinverfahren dargestellt, in den Handel kommen, so ist doch über diese Darstellungsmethode noch wenig in die chemische Litteratur gedrungen.

Gewöhnlich wird angenommen, dass der aromatische Nitrokörper sich, unter Abgabe seines Sauerstoffs und Reduction zu dem entsprechenden Amidokörper, direct an der Bildung des Rosanilinmoleküls betheiligt. Die in Folgendem mitzutheilenden Versuche haben jedoch ergeben, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die Nitrokörper, bei Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Substanzen und genügender Menge von Salzsäure, entweder nur oxydirend wirken, oder, falls dieselben Methylgruppen enthalten, sich nur in so weit an der Rosanilinbildung betheiligen, als sie das zur Entstehung des Carbinols nöthige Kohlenstoffatom liefern. Es mögen zunächst die auf die Oxydation

---

[1]) Schon in meiner früheren Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass die Methoxylgruppe sich in dem oxydirten Theil befinden muss.

von Anilin und Toluidin mittelst Nitrobenzols und Chlornitrobenzols, sich beziehenden Versuche hier mitgetheilt werden.

1. Einwirkung von Nitrobenzol und Chlornitrobenzol.

Erwärmt man 40 g eines Gemenges von Anilin und Toluidin (Ortho und Para) im Mischungsverhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül, von denen 20 g mit Salzsäure in das Salz übergeführt und entwässert wurden, unter Zusatz einer geringen Menge von Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammon, mit 20—25 g Nitrobenzol im Oelbade auf 180—190°, so tritt bald lebhafte Farstoffbildung ein, und man erhält nach einiger Zeit eine metallglänzende Fuchsinschmelze. Während des Processes destillirt mit dem Reactionswasser ein Gemenge von Anilin und Toluidin, sowie Nitrobenzol und Benzol über. Letzteres war während der Schmelze, durch Reduction und Stickstoffabgabe, aus dem Nitrobenzol entstanden. Die Schmelze enthielt nach dem Austreiben des unveränderten Anilins, Toluidins und Nitrobenzols mit Wasserdampf, ausser Fuchsin noch Phosphin und jene zu den Indulinen gehörigen Körper, welche durch Zusammentritt mehrerer Moleküle Anilin, resp. Toluidin, bei Oxydation der Amidogruppe, bei Anwesenheit von Anilinsalz, unter Ammoniakbildung entstehen. Ferner wird (besonders beim Erwärmen über 200°) auch Diphenylamin gebildet. Amidoazobenzol, Azobenzol oder Azoxybenzol konnte aus der Schmelze nicht erhalten werden. Das Fuchsin wurde der Schmelze durch mehrmahliges Auskochen mit Wasser entzogen, durch Aufkochen mit wenig Kreide gereinigt und schliesslich aus Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und Kochsalz krystallisirt. Wendet man zur Oxydation von 40 g eines, wie bei vorigem Versuch zusammengesetzten Gemenges von Anilin und Toluidin, welches zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und getrocknet wurde, anstatt des Nitrobenzols 30 g Orthonitrochlorbenzol an und erwärmt, wiederum unter Zusatz von Eisenchlorür, so tritt bei 175—180° Farbstoffbildung ein, und man erhält nach einiger Zeit eine Fuchsinschmelze von derselben Zusammensetzung, wie bei Anwendung von Nitrobenzol. Nach der Reinigung krystallisirt das Fuchsin in gleicher Weise, wie das mit Nitrobenzol erhaltene und zeigt auch beim Ausfärben die gleiche Nuance. Die anderen in der Schmelze enthaltenen Farbstoffe waren durch Anwendung von Chlornitrobenzol an Stelle von Nitrobenzol eben so wenig verändert worden, als das Fuchsin. Es waren also chlorirte Farbstoffe nicht entstanden. Zu ganz gleichen Resultaten bezüglich der Farbstoffbildung und der Natur derselben gelangt man bei Anwendung von Nitranilin, Binitrobenzol, Nitronaphtalin u. s. w. Der Nitrokörper giebt seinen Sauerstoff ab, entwickelt Stickstoff und geht in den Kohlenwasserstoff resp. in ein Substitutionsproduct desselben über. Um den directen Beweis zu liefern, dass das Nitrobenzol nicht an der

Bildung des Rosanilinmoleküls theilnimmt, sondern nur oxydirend wirkt, wurde der Versuch in gleicher Weise, wie mit dem Gemenge von Anilin und Toluidin, mit reinem Paratoluidin, welches bekanntlich bei der Oxydation kein Rosanilin giebt, ausgeführt. Es wurde dasselbe zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und unter Zusatz von Eisenchlorür mit Nitrobenzol auf 180—200^0 erhitzt. Die erhaltene Schmelze gab an kochendes Wasser ausser Phosphin und braunen Farbstoffen nur Spuren von Fuchsin ab, welches wahrscheinlich durch das noch im Paratoluidin enthaltene Orthotoluidin entstanden war. Es waren also auch hier nur jene schon von Rosenstiehl [1]) bei der Oxydation von Paratoluidin mit Arsensäure erhaltenen Producte entstanden, während bei der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin reichlich hätte Fuchsin entstehen müssen.

2. Einwirkung methylirter Nitrobenzole.

Complicirter gestaltet sich der Vorgang bei Anwendung solcher aromatischer Nitrokörper zur Einwirkung auf Anilin oder Orthotoluidin, welche Methylgruppen enthalten, wie Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitromesitylen etc. Bei diesen findet, wie bei den anderen, einerseits Oxydation der Amine unter Stickstoffentwickelung aus dem Nitrokörper und Reduction desselben zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff statt. Andrerseits wird aber auch eine oder mehrere der substituirenden Methylgruppen abgespalten, oxydirt und zur Rosanilinbildung verwendet. Zur Erläuterung mag die Mittheilung folgender Versuche dienen:

Um die Wirkung der methylirten Nitrokörper zu studiren, musste es mir vor Allem darauf ankommen, ein vollständig toluidinfreies Anilin zu erhalten, welches mit Oxydationsmitteln kein Fuchsin mehr lieferte. Wie schon Rosenstiehl [2]) fand, ist die Schwierigkeit, käufliches Anilin vollkommen zu reinigen, eine sehr grosse.

Aus sehr reinem Benzol dargestelltes Anilin gab beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln immer noch Fuchsin. Um das noch im Anilin enthaltene Toluidin zu entfernen, erhitzte ich das erstere mehreremals mit wenig Jod, bis eine Fuchsinbildung nicht mehr zu bemerken war, fractionirte alsdann und mischte das Oel mit conc. Salzsäure. Eine Probe des aus dem ausgeschiedenen Salz erhaltenen Anilins wurde nun zur Cotrolle, nachdem dieselbe zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt worden war, bei Gegenwart von Eisenchlorür, mit Nitrobenzol oxydirt. Das Oxydationsproduct war eine fast reine Indulinschmelze. Fuchsin war nicht entstanden. Das Anilin besass also

[1]) Ann. chim. phys. [5] 8, 200.

[2]) Ann. chim. phys. [5] 8, 178.

genügende Reinheit, um zu meinen Versuchen verwendet werden zu können.

20 g dieses Anilins, zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und entwässert, wurden unter Zusatz von einer geringen Menge Eisenchlorür mit 15 g Paranitrotoluol im Oelbade erhitzt. Bei 195—200° trat Farbstoffbildung ein, und es resultirte nach einiger Zeit eine Schmelze, welche Fuchsin in reichlicher Menge neben Phospin und jenen blauvioletten Indulinfarbstoffen enthielt. Das Echappe enthielt, ausser Anilin und Paranitrotoluol auch Benzol. Während der Dauer der Schmelze entwich Stickstoff. — Ein zweiter Versuch wurde mit Paranitrotoluolsulfosäure angestellt:

20 g Anilin, in der gleichen Weise versalzt und getrocknet, wurden mit wenig Eisenchlorür und 20 g Paranitrotoluolsulfosäure erhitzt. Bei 195—200° trat Farbstoffbildung ein, und wurde auch hier, neben Indulin und Phosphin, Fuchsin in reichlicher Menge gebildet. Sulfosäuren von Farbstoffen waren nicht entstanden.

Nachdem so constatirt war, dass das Paranitrotoluol und dessen Sulfosäure mit reinem Anilin Fuchsin bilden können, ohne dass im letzteren Falle Sulfosäuren der Farbstoffe entstehen, war es von Interesse auch das Orthonitrotoluol in diesem Sinne zu prüfen. Es wurden wiederum 20 g Anilin mit Salzsäure zur Hälfte versalzt, getrocknet und mit Eisenchlorür und 15 g Orthonitrotoluol erhitzt. Hier trat die Farbstoffbildung schon bei 175—180° ein, und es wurden die gleichen Producte, wie bei der Anwendung von Paranitrotoluol erhalten.

Gleiche Resultate erhielt ich bei Anwendung von Binitroxylol und Trinitromesitylen zur Einwirkung auf Anilin. Bei Anwendung der letzteren beiden Nitrokörper konnte ich noch das Entweichen von Methylchlorid und anderen chlorirten Methanderivaten während der Dauer der Schmelze constatiren.

Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Fuchsine wurden ausgefärbt und die Nuancen derselben übereinstimmend gefunden. Dieser oben constatirte Vorgang der Abspaltung von Methylgruppen bei der Einwirkung methylirter Nitrokörper auf Anilin und der Bildung von Rosanilin ist ganz analog demjenigen bei der schon von Rosenstiehl[1]) beobachteten Bildung von Rosanilin durch Oxydation von Orthotoluidin, auch dort wird jedenfalls eine Methylgruppe vom Benzolkern abgetrennt, oxydirt und zur Rosanilinbildung verwendet.

In gleicher Weise ist auch jedenfalls die Bildung von Rosanilin bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid[2]) und Nitrobenzylidenbromid[3]) auf Anilin zu erklären.

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 8, 185.

[2]) D. R.-P. 19304.

[3]) Diese Ber. XVII, 2936.

380. O. Bocklisch: Ueber Fäulnissbasen (Ptomaïne) aus Fischen. II.

[Aus dem Laboratorium der 1. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Bisher wurden die basischen Producte der Fäulniss vom Seedorsch[1]) und vom Barsch[2]) genauer untersucht, wobei sich zeigte, dass beide von einander ganz verschiedene basische Körper lieferten. Unter den übrigen Fischgattungen, deren basische Fäulnissproducte zu ermitteln weiterhin von praktischem Interesse war, musste nun zunächst der Häring, als ein weit verbreitetes Nahrungsmittel, das schon wiederholt im verdorbenen Zustande zu Vergiftungsfällen Anlass gab, Berücksichtigung finden. Bevor ich jedoch die basischen Producte, welche aus der totalen Zersetzung des Härings resultirten, untersuchte, war ein Ueberblick zu gewinnen über jene Basen, welche in den zum Genuss präparirten Häringen aufgestapelt sind, und die naturgemäss in der Häringslake sich vorfinden mussten. Ueber die basischen Producte der Häringslake liegen bereits Angaben vor von Winkler (Ann. 93, 321) und Wertheim (Jahresber. 1851, 480), die das Trimethylamin, und von Tollens (Zeitschr. f. Chem. 1866, 516), welcher noch Methylamin darin nachwies. Die eben citirten Autoren unterwarfen die Lake behufs Gewinnung jener Körper der Destillation mit Alkalien, und es war von vorne herein nicht abzusehen, ob diese Amine nicht aus complex zusammengesetzten Basen abgespalten waren. Demzufolge war eine nochmalige Untersuchung der Lake auch auf anderem Wege nothwendig.

Etwa 30 Liter Häringslake wurden mit Salzsäure angesäuert, zur Abscheidung der Eiweissstoffe aufgekocht und filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft, mehrmals von der ausgeschiedenen Menge Kochsalz abgesaugt, und der eingedickte Syrup endlich einige Male mit Alkohol aufgenommen, bis nur noch wenig im Alkohol unlöslicher Rückstand hinterblieb. Das alkoholische Filtrat wurde nun mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt und vom harzig ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrirt. Sowohl der Quecksilberchloridniederschlag als auch das Filtrat wurden nun gesondert verarbeitet.

A. Quecksilberchloridniederschlag.

Derselbe wurde mit Wasser ausgekocht, das gewonnene Filtrat mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft. Behufs weiterer Reinigung nahm ich den braungefärbten Syrup mit Alkohol auf und

---

[1]) Brieger: Ueber Ptomaïne. Verlag von Aug. Hirschwald, Berlin 1885.

[2]) Diese Berichte XVIII, 86.

fällte nochmals mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Wurde der Niederschlag mit Wasser ausgekocht und filtrirt, so schied sich beim Erkalten der Lösung ein schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahezu ungefärbt war. Die daraus dargestellte Platindoppelverbindung krystallisirte in den für das Cholinplatinat charakteristischen orangerothen über einander geschobenen Tafeln.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$
Pt	31.84	31.86	—	31.87 pCt.
C	—	—	19.25	19.41 »
H	—	—	4.86	4.53 »

Die Mutterlauge des Cholinquecksilberdoppelsalzes wurde nach der Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt. Der getrocknete Niederschlag löste sich sehr leicht in heissem Wasser und beim Erkalten der Lösung schieden sich grosse, orangerothe Octaeder aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren für die Platindoppelverbindung des Trimethylamins übereinstimmende Werthe lieferten:

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3)_3NHCl]_2PtCl_4$
Pt	37.16	37.25 pCt.

Bei weiterer Concentration setzte die Mutterlauge in geringer Menge Nädelchen ab. Eine Platinbestimmung gab Zahlen, die annähernd mit den für das Dimethylaminplatinat berechneten übereinstimmten.

Da die zurückgebliebene Lauge äusserst leicht löslich war und nur schwierig krystallisirte, unterwarf ich sie sammt dem alkoholischen Platinchloridfiltrat nach dem Ausfällen des Platins durch Schwefelwasserstoff der Destillation mit Natronlauge. Das über Salzsäure aufgefangene Destillat wurde eingedampft, mehrmals mit absolutem Alkohol extrahirt und jetzt liess die wässerige Lösung auf Zusatz von Platinchlorid Blättchen ausfallen, deren Platinbestimmung feststellte, dass hier die Doppelverbindung des Methylamins vorlag.

	Gefunden	Berechnet für $[CH_3NH_2 . HCl]_2PtCl_4$
Pt	41.91	41.68 pCt.

B. Quecksilberchloridfiltrat.

Dasselbe wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, eingedampft und da darin eine Ammoniumbase, welche durch Quecksilberchlorid unzweifelhaft ausgefällt werden musste, nicht vorhanden sein konnte,

mit Natronlauge destillirt. Das über Salzsäure aufgefangene Destillat enthielt neben Methylamin geringe Mengen Trimethylamin und Dimethylamin. Das Platinsalz des letzteren, orangegelbe Prismen, gab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3)_2NH . HCl]_2PtCl_4$
Pt	39.08	39.36 pCt.

Unter den in der Häringslake gefundenen basischen Körpern war das Cholin in weitaus überwiegender Menge vorhanden, denn aus obigen 30 L erhielt ich ungefähr 10 g des salzsauren Salzes. Nachdem nunmehr festgestellt worden, dass im unzersetzten Häring neben Cholin, Trimethylamin, Dimethylamin und Methylamin vorkommen, waren somit andere Basen, welche sich neben den erwähnten unter den Zersetzungsproducten der Häringe vorfinden als Erzeugnisse der Fäulnissbacterien aufzufassen.

30 Pfund frische, ungesalzene Häringe wurden vom 26. März bis 7. April, also 12 Tage, der Fäulniss überlassen. Der alkalisch reagirende Fäulnissbrei wurde mit Salzsäure angesäuert, mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt, aufgekocht und filtrirt. Das eingedampfte Filtrat wurde mehrmals mit Alkohol erschöpft und dann die alkoholische Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt.

A. Quecksilberchloridniederschlag.

Die Verarbeitung desselben geschah wie bei dem der Häringslake. Auch hier erhielt ich ein in Wasser schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz, welches in das salzsaure Salz übergeführt mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz lieferte. Die Analyse des Platinsalzes liess folgende Werthe ermitteln:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_5H_{18}N_2Cl_2 . PtCl_4$
Pt	38.04	38.25	—	38.29 pCt.
C	—	—	11.58	11.60 »
H	—	—	3.45	3.48 »

Denselben Körper isolirte Brieger[1]) aus den Producten bei der Leichenfäulniss und er legte ihm den Namen »Cadaverin« bei. Das Platinsalz krystallisirte in vierseitigen, an einem Ende zugespitzten Prismen, denen die kurzen, rhombischen Formen, welche Brieger erhielt, beigesellt waren. Die Platinbestimmung II rührte ausschliesslich von den zugespitzten Prismen her und dürften diese daher einen

[1]) Weitere Untersuchungen über Ptomaïne. Berlin 1885. Verlag von Aug. Hirschwald.

höheren Grad von Reinheit besitzen. Das salzsaure Cadaverin bildet farblose, hygroskopische Nadeln und ist in absolutem Alkohol unlöslich. Mit Goldchlorid giebt es ein leicht lösliches Doppelsalz, welches in langen, gelben Prismen krystallisirt. Ferner tritt es noch mit folgenden Alkaloïdreagentien in Reaction:

1. Phosphorwolframsäure: weisser Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich.
2. Phosphormolybdänsäure: gelber Niederschlag.
3. Kaliumwismuthjodid: rothbraune Nadeln.
4. Jodjodkalium, } braune Krystallnadeln.
5. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure, } braune Krystallnadeln.
6. Pikrinsäure: gelbe Nadeln.
7. Mit Kaliumferricyanid für sich und
8. mit Kaliumferricyanid und Eisenchlorid tritt schwache Blaufärbung auf.

Eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid giebt mit einer Lösung des Cadaverinchlorhydrats eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung, welche leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich ist und der Zusammensetzung

$$C_5H_{18}N_2Cl_2 \,.\, 4\,HgCl_2$$

entspricht.

	Gefunden	Berechnet
Hg	63.56	63.49 pCt.

Beim Erhitzen des Cadaverinchlorhydrats mit Natronlauge, Natronkalk und Barythydrat destillirt die freie Base unzersetzt. Sie besitzt einen coniinähnlichen Geruch und ist ungiftig.

Nach dem Cadaverinplatinat krystallisirte aus der Mutterlauge ein Platinsalz in Form von goldgelben, sechsseitigen Blättchen. Da eine vollständige Trennung derselben von anhaftendem Cadaverinplatinat durch Umkrystallisation aus Wasser nur äusserst schwierig war, führte ich sie in das schwerer lösliche Golddoppelsalz über. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_{12}N_2 \,.\, 2\,HAuCl_4$
Au	51.47	—	51.30 pCt.
C	—	—	6.25 »
H	—	2.07	1.82 »

Das Goldsalz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es beim längeren Stehen über concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° verliert. Das salzsaure Salz bildet lange, farblose Nadeln, welche an feuchter Luft sich nicht verändern. Es ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Mit den Alkaloïdreagentien geht es folgende Reactionen ein:

1. Phosphorwolframsäure: weisse Fällung.
2. Phosphormolybdänsäure: gelber, amorpher Niederschlag.
3. Kaliumquecksilberjodid: amorpher Niederschlag, der bald zu Nadeln erstarrt.
4. Kaliumcadmiumjodid: idem.
5. Jodjodkalium: } brauner, krystallinischer Niederschlag.
6. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure: } brauner, krystallinischer Niederschlag.
7. Pikrinsäure: schwer lösliche Nadeln.

Auch dieser Körper wurde von Brieger bei der Leichenfäulniss gefunden und von ihm »Putrescin« benannt. Da die Base nach der Einwirkung von salpetriger Säure die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt, so hält Brieger das Putrescin für ein dimethylirtes Aethylendiamin.

In der Mutterlauge der in Wasser schwer löslichen Quecksilberdoppelverbindungen wurden noch Trimethylamin und etwas Methylamin als darin befindlich erkannt.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3)_3N . HCl AuCl_3$
Au	49.92	49.37 pCt.

B. Quecksilberchoridfiltrat.

Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, eingedampft und mit Natronlauge destillirt. Das über Salzsäure aufgefangene Destillat wurde nach dem Eindampfen zur Trennung vom Salmiak wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen. Mit Goldchlorid gab die wässerige Lösung der Chlorhydrate eine reichliche Fällung. Die Golddoppelverbindung erwies sich bei der Analyse als diejenige des Trimethylamins.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(CH_3)_3NHCl AuCl_3$
Au	49.49	—	49.37 pCt.
C	—	8.93	9.02 »
H	—	2.61	2.50 »

Die Mutterlauge krystallisirte nur schwierig, weshalb sie durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft wurde. Auf Zusatz von Platinchlorid fielen Blättchen aus, die nach wiederholter Umkrystallisation mehrfach übereinandergeschichtet, die Form von Wärzchen zeigten.

Die Analyse lieferte nachstehende, für das Methylaminplatinat übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$[CH_3NH_2 . HCl]_2 PtCl_4$
Pt	41.63	—	41.68 pCt.
C	—	4.92	5.05 »
H	—	2.63	2.52 »

Das salzsaure Salz entwickelte auf Zusatz von Aetzalkalien ein alkalisch reagirendes Gas mit ammoniakalischem Geruche.

Endlich erhielt ich aus dem Destillate noch ein leichtlösliches Platinsalz, welches in grossen, dünnen Tafeln krystallisirte und höchstwahrscheinlich das von Brieger gefundene Gadinin ist.

	Gefunden	Ber. für $[C_7H_{18}NO_2]_2 . PtCl_4$
Pt	28.05	28.0 pCt.

Sämmtliche hier isolirten basischen Körper sind ungiftig. Cadaverin und Putrescin begegneten mir schon unter den Fäulnissproducten des Barsches. Allerdings gelang es mir damals nicht, dieselbe zu identificiren aus Mangel an Material. Uebrigens ist es sehr schwer, das Cadaverin durch Umkrystallisation der Platinverbindung reinigen zu wollen, da hartnäckig eine fremde Substanz anhaftet, welche den Platingehalt zu niedrig, den Kohlenstoffgehalt dagegen stets zu hoch finden lässt, wie es mir bei der Analyse der basischen Producte des Barsches erging. Besser gelingt die Reinigung mittelst der Quecksilberdoppelverbindung. Das in Blättchen krystallisirende Putrescinplatinat kann nicht mit demjenigen des Dimethylamins verwechselt werden, wenn man sich die freie Base darstellt, welche bei ca. 135° siedet und rasch Kohlensäure aus der Luft absorbirt. Beide Körper, Cadaverin und Putrescin, finden sich stets gemeinschaftlich bei den bisher untersuchten Fäulnissproducten vor. Doch ist ihr Mengenverhältniss ein verschiedenes, je nach der Dauer der Fäulniss. Das Cadaverin tritt zuerst auf, und in dem Maasse als dieses verschwindet, erscheint an dessen Stelle Putrescin. Ob beide in einem innigen Zusammenhange stehen, kann jetzt noch nicht erörtert werden. Ich hoffe jedoch, wenn mehr Substanz zur Verfügung steht, mich mit beiden interessanten Körpern eingehender zu beschäftigen, zumal der Wasserstoffgehalt des Cadaverins noch nicht endgültig feststeht.

Beachtenswerth bei der Fäulniss der Häringe ist das reichliche Auftreten von Trimethylamin und Methylamin, welches bei keiner anderen bisher untersuchten Fischgattung wahrgenommen werden konnte. Es scheinen beide Körper aus dem Häringe sehr leicht abgespalten zu werden, da sie sich bereits in der Häringslake, welche die basischen Producte aus den allerersten Stadien der Umsetzung einschliesst, vorfinden. Interessant ist ferner die hier ermittelte Thatsache, dass neben den flüchtigen Alkylaminen noch andere höher zusammengesetzte, flüchtige, sauerstoffhaltige Basen, wie das Gadinin unter den Ptomaïnen der Seefische sich finden. Soweit bis jetzt sich übersehen lässt, ist das Gadinin ein Product der späteren Phasen der Fäulniss und dürfte die weitere Ausdehnung des Fäulnissprocesses eine grössere Ausbeute zur Folge haben.

381. A. Kossel. Ueber das Adenin[1]).

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts in Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)
(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer früheren Mittheilung[2]) habe ich eine neue Base beschrieben, welche sich aus thierischen Organen und aus der Hefe darstellen lässt, und für die ich den Namen »Adenin« vorgeschlagen habe. Die Formel für die bei 110° getrocknete Verbindung ist $C_5H_5N_5$. Das Adenin krystallisirt aus Wasser mit 3 Molekülen Krystallwasser. Es wurden Verbindungen des Adenins mit Basen, Säuren und Salzen dargestellt. Ausser dem bereits früher erwähnten schwefelsauren Salz wurde eine schwer lösliche Verbindung mit Oxalsäure, ein salzsaures, bromwasserstoffsaures, salpetersaures Salz krystallisirt erhalten. Das Adenin bildet ferner eine schwer lösliche Verbindung mit Barythydrat und eine in Ammoniak unlösliche Silberverbindung ($C_5H_3N_5Ag_2$).

Schwer löslich sind die Doppelsalze mit Silbernitrat, Platinchlorid, Quecksilberchlorid.

Die Eigenschaften des Adenins führten zu der Vermuthung, dass hier eine chemische Beziehung entweder zum Hypoxanthin oder zu den Xanthinderivaten (Guanin, Theobromin, Caffeïn) vorliege. Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen die erste dieser Vermuthungen.

Einwirkung salpetriger Säure auf Adenin.

3.4 g reines Adenin wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung allmählich und unter starkem Umschütteln eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in beträchtlichem Ueberschuss hinzugefügt und zuletzt zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, dann mit Silbernitrat gefällt, der entstehende Niederschlag aus Salpetersäure umkrystallisirt, das ausgeschiedene Silberdoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat fällt sich in kleinen Krystallen eine Substanz aus, deren Analyse nach mehrmaligem Umkrystallisiren Zahlen lieferte, die mit denen des Hypoxanthins übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_4O$
C	43.60	44.11 pCt.
H	3.46	2.99 »
N	41.20	41.20 »

---

[1]) Ausführliche Mittheilung folgt in der Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von Hoppe-Seyler.

[2]) Diese Berichte XVIII. 79.

Auch die Eigenschaften dieses Körpers bestätigen die Identität mit dem Hypoxanthin. Aus den angewandten 3.4 g Adenin wurden 2.5 g gereinigtes Hypoxanthin gewonnen, daneben eine geringe Menge unzersetzten Adenins und eine sehr kleine Quantität eines an der Luft sich roth färbenden Körpers. Xanthin war nicht nachzuweisen.

Die Reaction besteht somit in der Ersetzung einer Imidogruppe durch Sauerstoff und ist analog der von Strecker zuerst ausgeführten Umwandlung des Guanins in Xanthin.

Adenin $C_5H_5N_5$ Guanin $C_5H_5N_5O$
Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$ Xanthin $C_5H_4N_4O_2$.

Eine Bildung gelb gefärbter Nitroproducte, die bei der Einwirkung salpetriger Säure auf Guanin häufig eintritt, habe ich nicht bemerkt. Das Hypoxanthin ist bekanntlich viel widerstandsfähiger gegen die Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure, als das Xanthin.

Das Adenin wird beim Kochen mit verdünnter Säure sehr langsam, schneller beim Erhitzen auf 110^0 zersetzt. Mit der Untersuchung der hierbei entstehenden Producte, ebenso mit Versuchen über die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel bin ich beschäftigt.

Bildung des Adenins aus Nucleïn. Physiologische Beziehungen des Adenins.

In den Zellkernen der thierischen und pflanzlichen Gewebe findet sich eine Substanz, die von den Histologen meist mit dem Namen Chromatin bezeichnet wird und deren morphologische Verhältnisse ziemlich genau erforscht sind. Wie wir durch die Untersuchungen von Zacharias wissen, ist diese Substanz identisch mit dem den Chemikern schon lange bekannten Nucleïn, einem Stoff, der sich in allen entwicklungsfähigen Zellen findet und der bei seiner Spaltung neben Eiweis und Phosphorsäure Hypoxanthin, Guanin und Xanthin liefert. Nach obigen Befunden lag die Vermuthung nahe, dass das Adenin ein Zwischenproduct bei der Bildung des Hypoxanthins aus Nucleïn darstelle.

60 g Nucleïn (aus Hefe) wurden durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus dem löslichen Theil der Zersetzungsproducte wurde neben Guanin nach einem später ausführlich zu beschreibenden Verfahren 0.3123 g reines Adenin gewonnen. Die Verluste bei dieser Darstellung sind nicht unbedeutend. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N_5$
51.99	51.85 pCt.

Durch den Nachweis dieses Zusammenhangs mit dem Nucleïn ist das Adenin in die Reihe der wenigen organischen Stoffe gestellt,

welche bei der Zersetzung des Inhalts jeder entwicklungsfähigen, kernhaltigen Zelle auftreten. Man wird also das Adenin in den Extracten der meisten thierischen und pflanzlichen Gewebe voraussetzen dürfen. Diese Schlussfolgerung habe ich zunächst durch die Untersuchung des Extractes einer grossen Menge von Theeblättern bestätigt. Ich verdanke dies Material der Freundlichkeit des Herrn Dr. Fr. Witte in Rostock. Aus diesem Extracte gewann ich das Adenin in vollkommener Reinheit und in gut krystallisirtem Zustand. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N_5$
C	43.93	44.44 pCt.
H	4.28	3.71 »
N	51.62	51.85 »

Die physiologische Bedeutung des Adenins muss mit der des Nucleïns in Zusammenhang gebracht werden. Es lässt sich, wie ich früher gezeigt habe, eine Beziehung des Nucleïns und seiner Spaltungsproducte zur Neubildung der Gewebe darthun. Die stickstoffreichen Basen sind z. B. im unbebrüteten Hühnerei nicht zu finden, sie treten aber auf, sobald die Organe des Hühnchens sich entwickeln. Die Quantität des Nucleïns bleibt nun in dem Muskelgewebe nur so lange eine beträchtliche, als die lebhafte Neubildung der Gewebselemente stattfindet.

Mit dem Austritt der Muskeln aus dem embryonalen Stadium nimmt die Masse des Nucleïns, somit auch des Adenins und Guanins ab. Dementsprechend konnte ich aus dem käuflichen Fleischextract kein Adenin und nur geringe Spuren von Guanin isoliren. Dass Hypoxanthin und Xanthin aus den Muskeln erwachsener Thiere in reichlicher Quantität gewonnen werden, ist bekannt; aber hier entstehen diese Stoffe nicht wie in den drüsigen Organen erst während der Darstellung aus Nucleïn, Adenin und Guanin, sondern sie sind präformirt, scheinbar ohne directe Beziehung zum Nucleïn, im Muskelgewebe enthalten.

382. Eug. Bamberger und J. Kranzfeld: Ueber Chrysen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Von allen Arbeiten, deren Gegenstand das in den höchstsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers aufgefundene Chrysen $C_{18}H_{12}$ ist, hat nur eine zu einer auf sicherer, experimenteller Grundlage ruhenden Constitutionsformel des Kohlenwasserstoffs geführt, nämlich die synthetische Darstellung durch Gräbe und Bungener[1]) beim Durchleiten von Benzylnaphtylmetan durch rothglühende Röhren. Nach Ansicht dieser Forscher vollzieht sich die Synthese im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ \qquad\quad\;\, | \\ C_{10}H_7-CH_2 \end{array} - 2H_2 = \begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ \;| \qquad\quad\;\, \| \\ C_{10}H_6-CH \end{array},$$

so dass das Chrysen als ein Phenanthren erscheint, in welchem sich an Stelle eines Phenylens C_6H_4 der zweiwerthige Naphtalincomplex $C_{10}H_6$ befindet. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Bildung eines Kohlenwasserstoffs von der Formel des Phenylnaphtalins $C_{16}H_{12}$, welcher aus dem Chrysochinon erhalten wurde.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, auch auf analytischem Wege zu Beweisen für die Richtigkeit der Gräbe-Bungener'schen Chrysenformel zu gelangen. Die wichtigste Stütze derselben bildet bisher jene pyrogene Synthese, und wir glauben, dass neben dieser noch weitere experimentelle Beweise wünschenswerth sind. Das Material, mit welchem wir arbeiteten, haben wir aus einem halbfesten, von Theerölen durchsetzten Kohlenwasserstoffgemenge isolirt, welches den letzten Fractionen des Steinkohlentheers, die nach dem Anthracen übergehen, entstammte.[2]) Nähere Details darüber, sowie über die Darstellung des Chrysochinons, welche wir mit einer kleinen Modification der Liebermann'schen Vorschrift ausführten, gedenken wir in einer ausführlicheren Abhandlung später nachzutragen.

Im Ganzen standen uns etwa 60 g reines Chrysen zur Verfügung; wir haben daher unsre Untersuchung auf einen nur bescheidenen Umfang beschränken müssen; dieselbe soll indess vervollständigt werden, sobald es gelungen sein wird, mehr von dem schwierig zu erlangenden Material zu erhalten.

Das Chinon des Chrysens besitzt nach Liebermann's Untersuchung die Formel $C_{18}H_{10}O_2$.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1078.

[2]) Der Theerdestillerie Hartmann & Lucke in Mühlheim a./Rh. bin ich für freundliche Ueberlassung des Rohmaterials zu grossem Dank verpflichtet. Bamberger.

Dasselbe enthält zwei direct mit einander verbundene Carbonyle, seine Formel ist daher aufzulösen in die Zeichen

$$(C_{16}H_{10})\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CO\end{matrix}.$$

Der Eine von uns [1]) hat bereits früher in der Farbreaction gegen Kali einen Beweis für diese Auffassung gefunden, welcher durch die Reihe der im Folgenden zu beschreibenden Derivate unterstützt wird. Die beiden Carbonyle des Chrysochinons zeigen nämlich dieselben Reactionsverhältnisse wie diejenigen des Phenanthrenchinons und des Retenchinons, deren Orthostellung mit Sicherheit festgestellt ist.

Beim Kochen mit wässrigen Alkalien wird aus Chrysochinon durch Aufnahme der Elemente des Wassers eine »Chrysoglycolsäure« $(C_{16}H_{10}) > C(OH).COOH$ gebildet, genau wie — unter gleichen Bedingungen — aus Phenanthrenchinon Diphenylenglycolsäure entsteht; und wie diese durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Diphenylenketon oxydirt wird, so verwandelt sich unter der Einwirkung der nämlichen Reagentien Chrysoglycolsäure in »Chrysoketon« $(C_{16}H_{10}) > CO$. Die Reduction endlich dieses Ketons zu »Chrysofluorenalkohol«, $(C_{16}H_{10}) > CH.OH$ einerseits und zu »Chrysofluoren« $(C_{16}H_{10}) > CH_2$ andrerseits entspricht genau der Umwandlung des Diphenylenketons in Fluorenalkohol und Fluoren.

Eine Gegenüberstellung der correspondirenden Phenanthren- und Chrysenderivate mag die Analogie noch deutlicher zum Ausdruck bringen.

$(C_{12}H_8)\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CO\end{matrix}$	$(C_{16}H_{10})\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CO\end{matrix}$
Phenanthrenchinon	Chrysochinon
$(C_{12}H_8) > C(OH).COOH$	$(C_{16}H_{10}) > C(OH).COOH$
Diphenylenglycolsäure	Chrysoglycolsäure
$(C_{12}H_8) > CO$	$(C_{16}H_{10}) > CO$
Diphenylenketon	Chrysoketon
$(C_{12}H_8) > CH.OH$	$(C_{16}H_{10}) > CH.OH$
Fluorenalkohol	Chrysofluorenalkohol
$(C_{12}H_8) > CH_2$	$(C_{16}H_{10}) > CH_2$
Fluoren	Chrysofluoren

[1]) Bamberger, diese Berichte XVIII, 865. Bei dieser Gelegenheit möchte ich betonen, dass die Farbreaction der Orthodiketone genau in der von mir angegebenen Weise auszuführen ist, d. h. durch Hinzufügen eines Tropfens alkoholischer oder wässriger Alkalilauge zur alkoholischen Lösung des Diketons. Erwärmt man letzteres dagegen mit mehr oder minder concentrirtem alkoholischem Kali, so erhält man die Reaction auch bisweilen mit anderen als Orthodiketonen, z. B. mit Anthrachinon.

Chrysoglycolsäure $(C_{16}H_{10}) > C(OH).COOH$.

Beim Kochen von Chrysochinon mit Alkalien geht nach Liebermann ein nur geringer Theil in Lösung, den Säuren als orangefarbige Flocken ausfällen. Diese, die bei Anwendung krystallisirten Chinons allerdings nur spärlich, bei Anwendung frisch gefällten, amorphen Chinons dagegen, wie es durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser erhalten wird, reichlicher entstehen, sind indess kein Chinon mehr, sondern Chrysoglycolsäure.

Dieselbe ist in Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien, sowie in Barytwasser leicht löslich und von ähnlicher Unbeständigkeit wie die entsprechende Retenglycolsäure[1]); wir haben sie durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt, aus dessen Lösung sie sich nach Behandlung mit Thierkohle auf vorsichtigen Säurezusatz und unter Abkühlung in rein weissen Flocken ausscheidet; das Silbersalz bildet einen weissen, äusserst lichtempfindlichen Niederschlag.

Bei der geringen Materialmenge, über welche wir verfügten und die wichtigeren Zwecken dienen zu können schien, haben wir auf eine analytische Begründung der obigen Formel verzichten müssen; dieselbe ergiebt sich indess unzweifelhaft sowohl aus der Bildung der Säure als aus ihrem Verhalten gegen oxydirende Agentien.

Chrysoketon $(C_{16}H_{10}) > CO$ [2])

entsteht beim Kochen von Chrysoglycolsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, jedoch in nur geringer Ausbeute, da der grösste Theil der Säure verharzt. Reichlicher bildet es sich direct aus Chysochinon durch Destillation mit Bleiglätte.

Chrysoketon stellt hell ziegelrothe, stark glänzende, oft dendritisch verzweigte Nadeln dar, welche bei 130° schmelzen, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse dieses Körpers, sowie sämmtlicher übrigen dieser Mittheilung wurden durch Mischen der Substanz mit fein gepulvertem Bleichromat und unter Anwendung möglichst hoher Temperatur im Sauerstoffstrom ausgeführt.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O$	Gefunden	
C	88.69	88.12	88.45 pCt.
H	4.34	4.13	4.02 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 134.

[2]) Dieser Körper soll — wie wir soeben vor Absendung dieser Mittheilung an die Redaction von Hrn. Dr. Hansen hier erfahren — in einer im Hilger'schen Laboratorium zu Erlangen ausgeführten Dissertation vor etwa 2 Jahren beschrieben sein. Es findet sich jedoch darüber in keinem Journal etwas publicirt.

Chrysofluorenalkohol $(C_{16}H_{10})>CH.OH$ wird durch Reduction des Chrysoketons mittelst Zink und Salzsäure erhalten und bildet weisse, seideglänzende Nadeln, bei schnellem Auskrystallisiren atlasglänzende Blättchen, welche bei 166—167° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind und fast ohne Zersetzung sublimiren. Durch geringe Verunreinigungen wird das Krystallisationsvermögen sehr beeinträchtigt.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt Chrysofluorenalkohol mit rothvioletter Farbe auf, welche besonders nach einigem Stehen scharf hervortritt; die alkoholische Lösung dagegen färbt sich durch Schwefelsäure blau und scheidet beim Erwärmen weisse Flocken aus, welche vielleicht den Chrysofluorenäther darstellen.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O$	Gefunden
C	87.93	87.5 pCt.
H	5.17	5.34 »

Chrysofluoren $(C_{16}H_{10})>CH_2$ bildet sich in theoretischer Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Chrysoketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° und stellt silberweisse, atlasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 187—188° dar, welche von Aether, Benzol, Chloroform etc. leicht, von kaltem Alkohol schwieriger aufgenommen werden.

In Eisessiglösung entsteht durch Salpetersäure (spec. Gew. 1.43) ein in Alkohol schwer lösliches, gelbes Nitroproduct, welches wir wegen Substanzmangel nicht mehr untersuchen konnten.

	Ber. für $C_{17}H_{12}$	Gefunden
C	94.44	94.16 pCt.
H	5.55	5.68 »

---

383. Alexander Krakau: Ueber die Einwirkung von Aetzalkalien auf Cinchonin und einige andere China-Alkaloïde.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Aetzalkalien auf China-Alkaloïde beschäftigt, werde ich die von mir benutzten Methoden, sowie die dabei erhaltenen Resultate kurz anführen [1]), um mir das Recht zu wahren, meine Untersuchungen ungestört fortzusetzen.

---

[1]) Der Anfang einer eingehenden (in deutscher Sprache abgefassten) Beschreibung meiner Untersuchungen wird in Kurzem in dem Bulletin der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften zu St. Petersburg erscheinen.

Die Einwirkung von Aetzalkali auf Cinchonin wurde von mir bei einer Temperatur von ungefähr 200° in einem Strome von überhitztem Wasserdampfe ausgeführt. Durch diese Abänderung des bis jetzt üblichen Verfahrens ist es mir gelungen, der Bildung von Producten der trockenen Destillation vorzubeugen und ausser Chinolin und Lepidin eine starre, beim Aetzalkali zurückbleibende Substanz und ein im Strome von überhitztem Wasserdampfe (zusammen mit den obengenannten Chinolinbasen) übergehendes, sehr dickflüssiges, rechtsdrehendes Oel zu erhalten. Letzteres Product bildet sich nach meinen Versuchen auch bei vorsichtiger Einwirkung von Aetzalkali auf Cinchonin in Abwesenheit von überhitztem Wasserdampfe.

Die Trennung der Chinolinbasen von diesem Producte wird sehr leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen von 100° bewirkt.

Bei der Trennung und Reindarstellung des Chinolins und des Lepidins wurde die übliche fractionirte Destillation völlig umgangen durch Darstellung und Trennung ihrer Bisulfate.

Die soeben angeführten Abänderungen in dem Reactionsverfahren, den Trennungs- und Reinigungsmethoden haben sich als zweckmässig erwiesen auch beim Studium der Einwirkung von Aetzalkalien auf Cinchonidin, Chinin und Chinidin.

Aus dem Cinchonidin wurde von mir ausser Chinolin noch Lepidin, eine starre Substanz und ein dickflüssiges, rechtsdrehendes Oel erhalten.

Aus dem Chinin sowohl, als aus Chinidin entstand ebenfalls ein starrer Körper und ein Oel. Letzteres enthielt ausser einer rechtsdrehenden noch zwei inactive Basen, von denen die eine sehr leicht ein bei 52° schmelzendes Hydrat bildet.

Die Untersuchung dieser Basen, sowie die Vergleichung der bei der Reaction erhaltenen, optisch activen Körper mit dem Cinchonicin und Chinicin ist noch im Gange.

Chem. Laboratorium der Kais. Akad. der Wissensch. zu St.-Petersburg. Juni 1885.

384. K. Gasiorowski und A. F. Wayss: Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe aus aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben anlässlich einer kurzen Mittheilung in diesen Berichten XVIII, 337 erwähnt, dass beim Erhitzen des Chlorids und Bromids vom Diazobenzol mit überschüssiger Salzsäure beziehungsweise Bromwasserstoffsäure Chlor- und Brombenzol in reichlicher Menge entstehen.

Beobachtungen ähnlicher Art sind nun wohl auch früher gemacht, aber bis jetzt nicht eingehender verfolgt worden.

Hübner und Majert[1]) fanden, dass ein Gemisch von salzsaurem *p*-Toluidin und rauchender Salzsäure, wenn es mit Salpetrigsäuredampf behandelt und dann erhitzt wird, Chlortoluol aber daneben auch Kresol, Nitrokresol und Nitrotoluol liefert. Ueber die Ausbeute an Chlortoluol wird Nichts gesagt.

Liebermann[2]) erhielt beim Erhitzen des β-Diazonaphtalinsulfats mit rauchender Salzsäure β-Chlornaphtalin, jedoch in nur geringer Menge.

Auf unsere Eingangs erwähnte Notiz hin, ist uns eine Abhandlung aus den »Proceedings of the american academy of arts and sciences« zugegangen, in welcher Herr C. Loring Jackson schon 1876 mittheilt, dass das Chlorid vom *o*-Diazotoluol mit überschüssiger Salzsäure, das Bromid des *p*-Diazotoluols mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen Chlor- und Bromtoluol in bedeutender Ausbeute liefert.

Mit Bezug auf das Darstellungsverfahren wird angeführt, dass festes Kaliumnitrit allmälig in kleinen Portionen bis zur theoretischen Menge in das Gemisch der Toluidine mit den concentrirten Halogenwasserstoffsäuren eingetragen wurde, und ist jeweilen so lange geschüttelt worden, als rothe Dämpfe sich noch zeigten.

Wir wenden uns nun zu den eigenen Versuchen und besprechen zuerst die Ueberführung des Anilins in

Chlorbenzol.

10 g Anilin wurden mit 20 ccm 38procentiger Salzsäure, 30 ccm Wasser, und dann bei guter Eiskühlung mit 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt, die Mischung eine halbe Stunde sich selbst überlassen, worauf wir weitere 180 ccm concentrirter (38procentiger) Salzsäure zu derselben fügten.

---

[1]) Diese Berichte VI, 794.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 183, 270.

Irgendwelche Gasentwickelung war in der Kälte (Eiskühlung) nicht wahrzunehmen; sie trat bei Zimmertemperatur allmälig ein, blieb aber ganz unbedeutend, und war der Reactionsbetrag auch nach 24 Stunden ein nur geringer.

Als wir die Mischung erwärmten, nahm die Zersetzung zuerst blos langsam zu, aber plötzlich erfolgte eine sehr lebhafte, fast stürmische Zersetzung, so dass Stickstoff in Strömen entwich und die Reaction nach wenigen Minuten vollständig war.

Während dieser kurzen Zeit hatten sich reichliche Mengen eines gelblichen, aromatisch, aber zugleich nach Phenol riechenden Oels aufschwimmend abgeschieden.

Das Oel ging beim Behandeln mit Wasserdampf durchaus farblos und bis auf einen spurweisen Rückstand vollständig über, wurde hierauf, um offenbar anwesendes Phenol wegzunehmen, tüchtig mit Natronlauge geschüttelt, dann mittelst Aether gesondert, unter Anwendung von Chlorcalcium getrocknet, und schliesslich für sich destillirt.

Wir erhielten derart ein farbloses, stark chlorhaltiges Oel, welches, ganz ebenso wie unter denselben Umständen das Chlorbenzol, von 128—129° siedete — und in der That auch, wie der Chlorbefund zeigte, dieser Körper war.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	31.55	31.33 pCt.

Die Ausbeute an reinem Chlorbenzol auf oben erwähnte 10 g Anilin war 5 g.

Im alkalischen Auszug des rohen Chlorbenzols befand sich Phenol, welches durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, mittelst Aether isolirt, dann für sich destillirt wurde, wobei es gegen 180° (uncorr.) als ein farbloses, bald nadelig-krystallinisch erstarrendes Oel überging. Seine Menge betrug 2.5 g.

Verschiedene andere Versuche, bei welchen die diazotirte Mischung von 3—48 Stunden sich selbst überlassen, dann erst erhitzt wurde, übrigens der Säureüberschuss in nahezu gleicher Weise wie beim vorher beschriebenen Versuche bemessen war, ergaben nur wenig abweichende Resultate.

Wir erhielten z. B. auf 10 g Anilin u. s. w., als drei Stunden nach der Diazotirung erhitzt wurde, 5 g Chlorbenzol (und 2.5 g Phenol), wieder auf 10, dann auf 40 g Anilin, nach je 48stündigem Stehen, 5.2 g (zudem 2.3 g Phenol) und 18.5 Chlorbenzol.

Auch als auf 10 g Anilin nicht 200, sondern 400 ccm 38procentige Salzsäure genommen und das Reactionsgemisch nach 24 Stunden erhitzt wurde, war der Chlorbenzolertrag nicht wesentlich grösser, nämlich 5.3 g.

Durch einen reichlichen Zusatz von concentrirter Chlorzink- oder Chlorcalciumlösung zum diazotirten Anilin, übrigens ohne eine andere

Modification des Verfahrens, erfuhr die Ausbeute an Chlorkohlenwasserstoff keine erhebliche Beeinflussung, beziehungsweise wurden auf je 10 g Anilin 5 und 5.6 g reines Chlorbenzol erhalten.

Wir haben ferner untersucht, ob beim Erhitzen des Diazobenzolchlorids nicht auch dann, wenn freie Salzsäure gar nicht zugegen ist, doch nachweisbar Chlorbenzol entsteht. Aber ein mit 40 g Anilin vorgenommener Versuch lieferte kaum mehr denn Spuren eines vermuthlich aus Chlorbenzol bestehenden Oels, und war so gut wie alles Anilin in Phenol übergegangen.

Nicht unerwähnt bleibe, dass beim Erhitzen des Diazobenzolchlorids in salzsaurer Lösung, neben Chlorbenzol und Phenol, auch fast immer ein in feinen Nadeln krystallisirender, nur langsam flüchtiger, in Lauge leicht löslicher Körper auftrat und zwar relativ am meisten, wenn nur wenig freie Salzsäure zugegen war. Doch reichte seine Menge für eine nähere Untersuchung nicht aus.

Brombenzol.

Wir bereiteten Diazobenzolbromid unter Beobachtung derselben Cautelen wie bei dem entsprechenden Chlorid, setzten zur Reactionsmasse im Ueberschuss Bromwasserstoffsäure — auf 10 g Anilin kamen 150 ccm 47 procentige Säure — überliessen dann die Mischung bei Lufttemperatur während 10—12 Stunden sich selbst. Dieselbe entwickelte nur spärlich Stickstoff, aber doch etwas reichlicher als das Gemisch für Chlorbenzol, und hatte sich auch nach obiger Zeit unverkennbar mehr Oel abgeschieden. Beim Erwärmen erfolgte eine sehr lebhafte, also rasch verlaufende Gasentwickelung und ging mit dem Wasserdampf ein hellgelbes Oel über, welches, behufs Entfernung von anwesendem Phenol, mit Natronlauge geschüttelt und auch im Uebrigen nicht anders gereinigt wurde, als für das Chlorbenzol angegeben worden ist.

Das reine Präparat bildete ein stark bromhaltiges, farbloses, aromatisch riechendes Liquidum, welches in Uebereinstimmung mit Brombenzol von anderer Darstellung bei 148—149° (uncorr.) siedete und auch dem Brombefunde nach dieser Körper war.

	Berechnet	Gefunden
Brom	50.95	50.31 pCt.

Auf 10 g Anilin wurden 6, auf andere 10 g 6.2 g reines Brombenzol erhalten. Das mitentstandene Phenol wog 2.8 und 2.0 g.

Neben Halogenkohlenwasserstoff und Phenol gingen bei der Destillation der diazotirten Mischung mit Wasserdampf auch hier kleine weisse Nadeln über, aber wiederum in nicht fassbarer Menge.

o-Chlortoluol.

10 g *o*-Toluidin wurden in genau derselben Weise diazotirt, dann mit 38 procentiger Salzsäure versetzt, wie für die gleiche Menge Anilin mitgetheilt worden ist.

Das Reactionsgemisch entwickelte bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Stickstoff, schied aber in 12 Stunden doch einige Oeltropfen aus; als dann erhitzt wurde, trat starke Gasentwickelung ein und destillirte mit dem Wasserdampf eine beträchtliche Partie farbloses Oel über. Im Destillirkolben hinterblieb nur wenig dunkles Harz.

Das mit Natronlauge extrahirte und in der sonst üblichen Weise gereinigte Oel siedete von 152.5 — 155°, der Hauptmenge nach bei 155° (uncorr.), während das *o*-Chlortoluol bei 157° destilliren soll.

In der That stimmte der Chlorgehalt auf diese Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	28.06	28.48 pCt.

Auf 10, wieder 10 und 20 g Toluidin erhielten wir 5, 5.2 und 11 g Chlortoluol. Dazu kommen in dem einen der zwei ersten Fälle 2 g, im dritten Fall 4 g von 184—186° siedendes *o*-Kresol.

p-Chlortoluol.

p-Toluidin wurde in derselben Weise diazotirt und weiter auf Chlorkohlenwasserstoff verarbeitet (gleicher Säureüberschuss), wie sein *o*-Isomeres und das Anilin.

Wir erhielten hierbei ein farbloses, bei niedriger Temperatur blätterig krystallinisch erstarrendes Oel, welches bei 157—158° (uncorr.) siedete (Siedepunkt des *p*-Chlortoluols 160°) und den Chlorgehalt des Chlortoluols zeigte.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	28.06	28.11 pCt.

Die Ausbeute an reinem *p*-Chlortoluol betrug auf 10 und 10, dann 20 g *p*-Toluidin 5.15, 5.2 und 9.5 g.

Ausserdem wurden 2.5, 3 und 4.5 g in der Hauptsache bei 197° (uncorr.) kochendes *p*-Kresol erhalten.

α-Chlornaphtalin.

Nach üblichem Verfahren wurden 10 g α-Naphtylamin diazotirt, dann mit überschüssiger 38 proc. Salzsäure (Totalmenge 200 ccm) versetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Stickstoffentwicklung fast null; als nach 24 Stunden erwärmt wurde, trat eine lebhafte Reaction ein und entstand viel Oel, sowie zudem eine feste, harzartig aussehende Substanz.

Das Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei auch etwas krystallinische Substanz überging, mit Natronlauge geschüttelt (Beseitigung von Naphtol), mit Aether isolirt und für sich destillirt.

Nahezu alles Oel kochte bei 247—248° (uncorr.), während das α-Chlornaphtalin nach Faust und Saame bei 250—252° sieden soll, und sprach auch der Chlorbefund für diese Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.84	22.21 pCt.

Die Ausbeute an Chlornaphtalin betrug auf 10, 20, wieder 20 und 50 g α-Naphylamin 4.5, 8.6, 8.8 und 20 g.

Nebenbei wurden in den ersten drei Fällen 2.3, 5.5 und 5.6 g α-Naphtol (Schmelzpunkt 93°) erhalten. Ausserdem war auch indifferentes Harz entstanden.

β-Chlornaphtalin.

β-Naphtylamin wurde nach üblichem Verfahren (gleiche Mengenverhältnisse wie bei der isomeren α-Base) auf den ihm entsprechenden Chlorkohlenwasserstoff verarbeitet.

Hervorgehoben sei, dass das β-Diazonaphtalinchlorid beim Erwärmen weit energischer mit der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure reagirt als die isomere α-Verbindung, so zwar, dass Stickstoff plötzlich und sehr stürmisch entweicht.

Unbedingt ist es vortheilhaft, das β-Diazochlorid erst nach längerem Stehen (etwa 48 Stunden) in salzsaurer Lösung zu erhitzen, weil sonst viel stärkere Harzbildung eintritt.

Bei Behandlung der Reactionsmasse mit Wasserdampf ging ein im Kühlrohr zu einer röthlichen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel über. Diese Masse wurde mit warmer Natronlauge geschüttelt (Entfernung von Naphtol), dann mit Wasserdampf destillirt. Jetzt erhielten wir einen vollständig weissen, festen, krystallinischen Körper.

Derselbe besass die Eigenschaften des β-Chlornaphtalins, schmolz bei 56.5° und siedete bei 251—252°, während Benzoësäure unter genau denselben Umständen bei 240° überging.

Eine Chlorbestimmung bestätigte, dass das erwartete Naphtalinderivat vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.84	21.60 pCt.

Die Ausbeute an β-Chlornaphtalin auf 10, 20, wieder 20, dann 40 g β-Naphtylamin betrug 4.4, 10.8, 11 und 20 g.

Dazu kamen in den drei ersten Fällen, ausser harziger Substanz, noch 2.8, 3.2 und 7 g Naphtol.

β-Bromnaphtalin.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurde β-Naphtylamin mit Wasser und Bromwasserstoffsäure vermischt, bei Eiskühlung diazotirt, hierauf weiter Bromwasserstoffsäure zugefügt, so dass die Gesammtmenge an 47 proc. Säure auf 10 g Base 100 ccm betrug.

Die Reactionsmasse haben wir einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei nur ganz unbedeutende Gasentwicklung stattfand, dann erhitzt. Bald wurde die Zersetzung sehr lebhaft, aber doch nicht in gleichem Grade wie beim β-Diazonaphtalinchlorid, und schied sich ein rothbraunes Oel aufschwimmend aus.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein grau- bis röthlichweisses Oel über, welches im Kühlrohr sofort erstarrte. Im Destillirkolben hinterblieb reichlich dunkles, viel Naphtol einschliessendes Harz.

Die destillirte Substanz wurde, nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge, abermals mit Wasserdampf behandelt, wobei sie nun völlig weiss überging.

Wie eine Brombestimmung bestätigte, war das erwartete Monobromnaphtalin entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Brom	38.64	38.34 pCt.

Das β-Bromnaphtalin krystallisirt aus warmem Weingeist, worin es sich reichlich löst, in weissen, lebhaft glänzenden, dünnen Blättchen, welche, nahezu so wie Brunel[1]) angiebt, bei 58—59° schmelzen. Der Siedepunkt wurde zu 272° bis 272.5° befunden, während α-Bromnaphtalin unter völlig gleichen Umständen bei 270—271° destillirte. Charakteristisch ist der aromatische, übrigens auch etwas an Naphtalin erinnernde Geruch der Bromverbindung. Von Aether, Benzol, Chloroform wird sie sehr leicht gelöst.

Die Ausbeute an Bromnaphtalin auf 10 g β-Naphtylamin variirte, je nach der Zeitdauer von der Diazotirung an bis zum Erhitzen der Reactionsmasse (6—24 Stunden) und nach der angewandten Bromwasserstoffmenge (100—160 ccm 48 proc. Säure), von 3—4 g. Längeres Stehen und vergrösserter Säureüberschuss erwiesen sich als förderlich.

Noch sei erwähnt, dass wir aus dem Benzidin das ihm entsprechende Dichlordiphenyl dargestellt haben.

Das Präparat besass alle Eigenschaften des schon bekannten *p*-Dichlordiphenyls (Schmelzpunkt übereinstimmend 148°), doch war die Ausbeute relativ gering; sie betrug etwa 20 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials.

[1]) Diese Berichte XVII, 1179.

Weiter ist aus der salzsauren *m*-Amidobenzoësäure, nach dem üblichen Verfahren, *m*-Chlorbenzoësäure bereitet worden. Die Ausbeute liess jedoch zu wünschen übrig, während dagegen Gries, nach einer vor Kurzem erschienenen Mittheilung[1]), bei Anwendung des festen Sulfats obiger Amidosäure und von Salzsäure sehr gute Resultate erzielt hat.

Zusammenfassung.

Werden salzsaure, aromatische Amine in ihre Diazokohlenwasserstoffchloride verwandelt und diese mit stark überschüssiger Salzsäure erhitzt, so entstehen nicht blos, wie in Abwesenheit von überschüssiger Säure, Phenole, sondern zudem, und wie es scheint allgemein, auch die den Aminen entsprechenden Chlorkohlenwasserstoffe.

Die Diazobromderivate der Amine und concentrirte Bromwasserstoffsäure liefern unter sonst gleichen Umständen Bromkohlenwasserstoffe.

Nach solchem Verfahren wurden bezogen auf je 100 Theile Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, α- und β-Naphtylamin im Durchschnitt erhalten: 53 Theile Chlor-, 60 Theile Brombenzol, 52 Theile *o*-Chlor-, 60 Theile *p*-Chlortoluol, 45 Theile α-Chlor-, 50 Theile β-Chlornaphtalin und 37 Theile β-Bromnaphtalin.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

385. R. Anschütz und Peter Meyer: Ueber Amido- und Oxyphenanthrenchinon.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die nachfolgende Arbeit wurde im Anschluss an die Versuche unternommen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. v. Siemienski[2]) begann und die von Hrn. J. Strassburger[3]) weiter geführt wurden. Die früher mit verschiedenen Reductionsmitteln vergeblich versuchte Ueberführung des *p*-Mono- und des *p*-Dinitrophenanthrenchinons in die entsprechenden Amidoverbindungen gelang neuerdings unter Anwendung von Zinn und Salzsäure.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 961.

[2]) Diese Berichte XIII, 1179.

[3]) Diese Berichte XVI, 2346; XVII, 107.

Bei der Reduction eines Nitrophenanthrenchinons fragt es sich, ob erst die Nitrogruppe und dann die Chinongruppe reducirt wird, oder ob die Reaction umgekehrt verläuft. Der Versuch entschied für die erstere Möglichkeit. Wenn man die gelben, krystallisirten Nitrophenanthrenchinone mit Zinn und Salzsäure kocht, so entsteht zunächst ein gelbrother, schwer löslicher Körper: das salzsaure Salz des Amidochinons, das bei fortgesetztem Kochen mit Zinn und Salzsäure allmählich in einen weissen, schwer löslichen Körper: das salzsaure Salz des Amidohydrochinons übergeht. Versetzt man die salzsaure Lösung der Amidohydrochinone mit Eisenchlorid, so scheiden sich die rothen, salzsauren Salze der Amidochinone aus. Die salzsauren Salze der Amidochinone werden schon mit Wasser völlig zerlegt in Salzsäure und die freien Amidochinone. Aus den beiden Amidochinonen wurden mittelst Natriumnitrit die entsprechenden Diazoverbindungen und aus diesen durch Kochen mit Wasser die entsprechenden Oxyverbindungen dargestellt, welche letzteren mit Essigsäureanhydrid erhitzt leicht in gut krystallisirende Acetylverbindungen übergeführt werden.

Wir geben im Nachfolgenden eine gedrängte Zusammenstellung, der auf diese Art erhaltenen Phenanthrenabkömmlinge.

p-Monoamidophenanthrenchinon:
$$\begin{array}{l} C_6H_4\ [2]CO \\ \vert\ [1] \qquad \vert \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [2]CO \\ [4]NH_2 \end{array} \right. \end{array},$$
krystallisirt in schwarzvioletten Nadeln, die sich schwer in heissem Wasser mit rothvioletter Farbe lösen; sie sind leichter löslich in Alkohol und schmelzen gegen 200° unter Zersetzung.

Salzsaures *p*-Monoamidophenanthrenchinon krystallisirt in federförmig gruppirten, gelbrothen Nädelchen.

Salzsaures *p*-Monoamidohydrophenanthrenchinon scheidet sich aus salzsaurer Lösung in weissen Nadeln ab.

p-Monoxyphenanthrenchinon, *p*-Phenanthrolchinon:
$$\begin{array}{l} C_6H_4\ [2]CO \\ \ [1] \qquad \vert \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [2]CO \\ [4]OH \end{array} \right. \end{array},$$
bildet feine, braunrothe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. In Natronlauge löst es sich mit gelbgrüner Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus. Das aus *p*-Amidophenanthrenchinon dargestellte *p*-Phenanthrolchinon ist sicher verschieden von dem Phenanthrolchinon, welches der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. v. Siemienski durch Oxydation des Acetylphenanthrols von Rehs [1]) bereitete. Das Phenanthrolchinon aus Acetyl-

[1]) Diese Berichte X, 1152.

phenanthrol, über welches bis jetzt nur in J. v. Siemienski's Dissertation[1]) genauere Mittheilungen gemacht wurden, sublimirt in langen, hellrothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln und löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Beide Phenanthrolchinone zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern verkohlen bei sehr hoher Temperatur.

p-Acetoxyphenanthrenchinon krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in rothgelben Nädelchen, die bei 200—210° unter Zersetzung schmelzen.

p-Diamidophenanthrenchinon: $\begin{matrix} C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\ [2]CO\end{cases} \\ | \; [1] \qquad | \\ C_6H_3\begin{cases}[2]CO\\ [4]NH_2\end{cases}\end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in schwarzvioletten Nädelchen, die bei 310° noch nicht schmelzen.

Salzsaures *p*-Diamidophenanthrenchinon bildet gelbe Krystallblättchen.

Salzsaures *p*-Diamidohydrophenanthrenchinon krystallisirt aus salzsaurer Lösung in feinen, weissen Nadeln.

p-Dioxyphenanthrenchinon: $\begin{matrix} C_6H_3\begin{cases}[4]OH\\ [2]CO\end{cases} \\ | \; [1] \qquad | \\ C_6H_3\begin{cases}[2]CO\\ [4]OH\end{cases}\end{matrix}$, wird in Form mikroskopischer, durchsichtiger, schwarzbrauner Nädelchen erhalten.

p-Diacetoxyphenanthrenchinon krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in prächtigen, gelbrothen Nädelchen.

Wir haben die beiden Amido- und Oxyphenanthrenchinone in eine Reihe von Condensationsreactionen eingeführt, über deren Resultate wir hoffen in Kürze berichten zu können.

Bonn, den 12. Juli 1885.

---

[1]) Ueber einige Phenanthrenderivate, Inaug.-Diss. Dresden 1881.

386. R. Anschütz: Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Verlauf einer in Gemeinschaft mit Hrn. Wirtz unternommenen Untersuchung über Fumarsäure und Maleïnsäure wurde bei der Destillation des Fumarsäurephenyläthers das Auftreten eines Kohlenwasserstoffs beobachtet, in dem ich Stilben erkannte. Versucht man, sich von der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs Rechenschaft zu geben, so wird man zu der Annahme geführt, dass der Fumarsäurephenyläther successive zwei Moleküle Kohlensäure verliert. Als erstes Product der Reaction würde man den Zimmtsäurephenyläther zu betrachten haben, der alsdann seinerseits Kohlensäure abspaltet, um in Stilben überzugehen. Folgende Reactionsschemata drücken die beiden Phasen der Zersetzung des Fumarsäurephenyläthers aus:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH.COO.C_6H_5 \\ \parallel \\ CH.COO.C_6H_5 \end{array} - CO_2 = \begin{array}{l} CH.COO.C_6H_5 \\ \parallel \\ CH.C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH.COO.C_6H_5 \\ \parallel \\ CH.C_6H_5 \end{array} - CO_2 = \begin{array}{l} CH.C_6H_5 \\ \parallel \\ CH.C_6H_5 \end{array}$$

Von diesem Gedankengang geleitet, unterwarf ich einige aromatische Zimmtsäureäther, die Hr. Selden auf meine Veranlassung darstellte, der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck. Es machte sich bei der Destillation eines jeden dieser Aether alsbald Kohlensäureabspaltung bemerklich und allmählich destillirten die entstandenen Zersetzungsproducte über.

Sämmtliche Zimmtsäureäther wurden durch Erhitzen des betreffenden Phenols mit reinem Zimmtsäurechlorid (Sdp. 140° unter etwa 16 mm Druck) dargestellt.

Der Zimmtsäurephenyläther, $C_6H_5CH = CH.CO_2C_6H_5$, schmilzt bei 72.5°, er ist leicht löslich in Alkohol und siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 205—207°. Der aus ihm durch langsame Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Kohlensäureabspaltung erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit Stilben, er zeigte den Schmp. 124° und ergab, in Chloroform mit Brom versetzt, das in Chloroform und Alkohol schwer lösliche, bei 235° schmelzende Stilbenbromid.

Der Zimmtsäure-*p*-kresoläther, $C_6H_5CH = CH.CO_2[1]C_6H_4[4]CH_3$, schmilzt bei 100—101°, er ist schwerer löslich in Alkohol als der Phenoläther und siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 230°. Durch langsame Destillation unter gewöhnlichem Druck ent-

steht aus dem Zimmtsäure-p-kresoläther das dem Stilben sehr ähnliche Methylstilben, welches aus Alkohol in prachtvoll blau fluorescirenden, bei 120° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Chloroform mit Brom behandelt, liefert das Methylstilben ein in Chloroform leicht, in Alkohol, selbst siedendem, schwer lösliches Bromid, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186—187° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Die Zersetzung der zwei beschriebenen Aether bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck verläuft demnach hauptsächlich gemäss den folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5CH{=}CH.CO_2C_6H_5 = C_6H_5CH{=}CH.C_6H_5 + CO_2$$

$$C_6H_5CH{=}CH.CO_2[1]C_6H_4[4]CH_3 = C_6H_5CH{=}CH.C_6H_4CH_3 + CO_2.$$

Der Zimmtsäure-thymoläther, $C_6H_5.CH{=}CH.CO_2[1]C_6H_3\begin{cases}[2]C_3H_7\\ [4]CH_3\end{cases}$, schmilzt bei 69—70° und siedet unter etwa 15 mm Druck unzersetzt bei 239—240°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verliert er gleichfalls Kohlensäure, aber die aus ihm erhaltenen flüssigen Substanzen sind noch nicht näher untersucht.

Der Zimmtsäure-β-naphtoläther, $C_6H_5CH{=}CH.CO_2$-β-$C_{10}H_7$, schmilzt bei 101—102° und liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck einen in Alkohol schwer löslichen Kohlenwasserstoff in beträchtlicher Menge. Der aus Alkohol umkrystallisirte Kohlenwasserstoff bildet silberglänzende, bei 145° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Chloroform lösen. Das in Chloroform leicht lösliche Bromid lässt sich aus siedendem Alkohol, in dem es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisiren und schmilzt bei 192° unter Schwarzfärbung.

Auch der nach den Angaben von Weselsky[1]) dargestellte und nach ihm bei 320° unzersetzt destillirende Bernsteinsäurephenyläther zerlegt sich bei langsamem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung vollständig. Unter den Zersetzungsproducten findet sich das erwartete Dibenzyl nur in sehr geringer Menge, hauptsächlich entstehen niedriger siedende Substanzen, die nach Phenol riechen und bis jetzt nicht genauer untersucht wurden.

Die Verallgemeinerung der beschriebenen Reactionen liegt auf der Hand und von verschiedenen Seiten ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Bedingungen, unter denen man Carbonsäureäthern Kohlensäure entziehen kann, in Angriff genommen.

Bonn, den 12. Juli 1885.

---

[1]) Diese Berichte II, 518.

387. R. Anschütz und Q. Wirtz: Ueber die Zersetzung aromatischer Fumarsäureäther durch Hitze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 16. Juli.)

Schon seit längerer Zeit haben wir uns mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleïnsäureanhydrid beschäftigt. W. H. Perkin[1]), der dieselbe Reaction studirte, theilte darüber Folgendes mit: »Maleïnsäureanhydrid giebt beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid, wie zu erwarten stand, Fumarsäurechlorid. Die Einwirkung vollzieht sich indessen nicht schnell, und ein grosser Theil des unveränderten Anhydrids siedet gegen Ende der Operation über.« Wir haben in der Art gearbeitet, dass wir nach vollendeter Reaction die Reactionsproducte im Vacuum destillirten, und es gelang uns, nach wiederholtem Ausfractioniren eine unter etwa 11 mm Druck bei 70—71^0 übergehende Flüssigkeit zu isoliren, deren Analyse auf Maleïnsäurechlorid stimmende Werthe ergab. Für Fumarylchlorid beobachteten wir unter 14 mm Druck den Siedepunkt 60^0.

Durch äussere Verhältnisse veranlasst, war diese Untersuchung drei Monate liegen geblieben, während dieser Zeit blieb das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Maleïnsäureanhydrid, in eine Glasröhre eingeschmolzen, sich selbst überlassen. Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung unterwarfen wir die früher bei 70—71^0 unter 11 mm Druck constant überdestillirte Flüssigkeit abermals der Rectification unter stark vermindertem Druck. Jetzt fing das Chlorid unter 14 mm Druck bereits bei 60^0 an zu sieden, und allmählich stieg die Temperatur auf 75^0 am Schlusse der Destillation. Offenbar hatte dies Chlorid seine frühere Beschaffenheit geändert.

Da der Eine von uns früher[2]) die Beobachtung gemacht hatte, dass Maleïnsäure durch Acetylchlorid glatt in ihr Anhydrid verwandelt wird, also trockene Salzsäure die Maleïnsäure nicht in Fumarsäure überführt, so schien es möglich, aus dem Fumarylchlorid und dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Maleïnsäure mit Hülfe eines trocknen Alkohols zwei verschiedene Aether zu gewinnen. Die Verseifung des auf diese Weise aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Maleïnsäureanhydrid vielleicht zu erhaltenden Aethers konnte dann die gewünschte Auskunft über die Natur des Chlorides geben. Diese Ueberlegung veranlasste uns, zunächst den Fumarsäurephenyläther aus Fumarylchlorid und Phenol zu bereiten,

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2548.
[2]) Diese Berichte XII, 2281.

da das Phenol von den leicht zugänglichen Alkoholen am bequemsten völlig wasserfrei erhalten werden kann.

Der Fumarsäurephenyläther, $\begin{matrix} CH . CO_2C_6H_5 \\ \parallel \\ CH . CO_2C_6H_5 \end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol, in dem er selbst in der Wärme schwer löslich ist, in weissen, bei 161—162° schmelzenden Nadeln. Unterwirft man den Fumarsäurephenyläther der raschen Destillation, so geht er theilweise unzersetzt über, theilweise dagegen zerlegt er sich in Kohlensäure und Stilben, das durch Analyse, Krystallmessung und den bei 124° liegenden Schmelzpunkt, sowie die Eigenschaften seines Dibromides unzweifelhaft als solches erkannt wurde. Erhitzt man dagegen den Fumarsäurephenyläther sehr langsam, so wird er völlig zerlegt, es destillirt unter beständiger Kohlensäureabspaltung Stilben über, noch etwas verunreinigt mit einem aromatisch riechenden Oel, das wir noch nicht weiter untersucht haben.

Die in der vorhergehenden Mittheilung gegebene Interpretation dieser Reaction führt die Bildung des Stilbens aus Fumarsäurephenyläther auf die intermediäre Bildung und Zersetzung des Zimmtsäurephenyläthers zurück und es gelang in der That, ohne alle Schwierigkeit, den Zimmtsäurephenyläther in Stilben und Kohlensäure zu zerlegen. Der letzte Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung der Bildung des Stilbens aus Fumarsäurephenyläther musste schwinden, wenn es gelang unter den Zersetzungsproducten des Fumarsäurephenyläthers den Zimmtsäurephenyläther aufzufinden. Wir versuchten daher die Reaction schrittweise zu verfolgen, indem wir mit dem Erhitzen des Fumarsäurephenyläthers aufhörten, sobald die Hälfte der früher beobachteten Kohlensäuremenge sich entwickelt hatte. Der Rückstand in dem Fractionskolben wurde unter vermindertem Drucke destillirt und das feste Destillat aus Alkohol umkrystallisirt. Es bestand zum grössten Theil aus Stilben, allein aus den alkoholischen Mutterlaugen des Stilbens gelang es unschwer Zimmtsäurephenyläther zu isoliren, der beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge reine Zimmtsäure ergab.

Der Fumarsäure-*p*-kresoläther, $\begin{matrix} CHCO_2\,[1]\,C_6H_4\,[4]\,CH_3 \\ \parallel \\ CHCO_2\,[1]\,C_6H_4\,[4]\,CH_3 \end{matrix}$, bildet eine in Alkohol sehr schwer lösliche, ebenfalls bei 162° schmelzende Substanz, die sich beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in zwei gut krystallisirende Körper zerlegen lässt, von denen der eine in Alkohol schwer, der andere darin leicht löslich ist. Der schwer lösliche ist das bei 179° schmelzende Dimethylstilben, welches ein in Chloroform leicht, in Alkohol sehr schwer lösliches, bei 203—204° unter Zersetzung schmelzendes Bromid liefert. In dem bei 79° schmelzenden, in silberglänzenden Schuppen krystallisirenden Körper, der

sich leicht in Alkohol löst, liegt vielleicht der Methylzimmtsäurephenyläther vor.

Aus den Fumarsäure- und Zimmtsäureäthern der einwerthigen Phenole lassen sich also Kohlenwasserstoffe, die der Stilbengruppe angehören, darstellen, und zwar ergeben die Zimmtsäureäther, natürlich mit Ausnahme des Phenyläthers, Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen aromatischen Resten: »gemischte Stilbene«, die Fumarsäureäther Kohlenwasserstoffe mit gleichen aromatischen Resten: »symmetrische Stilbene«. Ferner bilden sich aus den Fumarsäureäthern der Phenole Phenoläther von der Zimmtsäuregruppe angehörigen Säuren.

Besonderes Interesse verdient die Bildung von Stilben aus Fumarsäurephenyläther, wie uns scheint, auch deshalb, weil durch diesen Uebergang in allerdings indirecter Weise die Hydrobenzoïne mit der Fumarsäure in nahe Beziehung gebracht werden. Es soll versucht werden, die Phenyläther der Acetylweinsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure in die Acetyläther der Hydrobenzoïne überzuführen.

Bonn, den 12. Juli 1885.

---

388. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Aepfelsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Wenn man von den bei dem Studium der Isomerie der Weinsäuren gewonnenen Gesichtspunkten aus die Isomerie der Aepfelsäuren betrachtet, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass sehr wahrscheinlich den vier isomeren Weinsäuren vier isomere Aepfelsäuren entsprechen. Es sind in der That zwei optisch active Aepfelsäuren bekannt: die gewöhnliche oder Linksäpfelsäure, die in der Natur vorkommt und der Linksweinsäure entspricht, sowie die Rechtsäpfelsäure, die aus der Rechtsweinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde. Die Traubensäure kann man in Links- und Rechtsweinsäure spalten, und es gelang Bremer[1]), aus der Traubensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff bereitete inactive Aepfelsäure, die Paraäpfelsäure, in Links- und Rechtsäpfelsäure zu zerlegen. Aus der inactiven Weinsäure hat man durch Reduction noch keine Aepfelsäure darzustellen versucht. Aber ausser der Bildungsweise der Paraäpfel-

[1]) Diese Berichte XIII, 351.

säure sind noch eine Reihe von Reactionen bekannt geworden, nach denen inactive Aepfelsäuren entstehen. So ist inactive Aepfelsäure erhalten worden:

1. aus inactiver Asparaginsäure[1]),
2. aus Monobrombernsteinsäure[2]),
3. aus Fumarsäure und Wasser[3]),
4. aus Bichlorpropionsäureäther mit Cyankalium[4]),
5. aus Fumarsäure mit Natronlauge[5]).

Es fragt sich, liefern alle diese Reactionen dieselbe inactive Aepfelsäure, und kennt man die der inactiven Weinsäure entsprechende Aepfelsäure überhaupt noch nicht, oder sind wir im Stande, nachzuweisen, dass die sechs oben aufgezählten Bildungsweisen von inactiver Aepfelsäure in der That zu zwei oder gar mehr von einander verschiedenen Aepfelsäuren führen. Der in Nachfolgendem gelieferte Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen besteht im exacten Beweis, dass nach drei der oben aufgezählten Bildungsweisen dieselbe inactive Aepfelsäure entsteht.

Die freien Aepfelsäuren sind zu leicht zerfliesslich, um exacte Schmelzpunktbestimmungen zu erlauben, auch krystallisiren die Aepfelsäuren nicht in messbaren Krystallen; aber eine Reihe von äpfelsauren Salzen krystallisiren gut. Pasteur hat unter anderen die sauren Ammoniumsalze der Aepfelsäuren aus activer und inactiver Asparaginsäure gemessen und dadurch gezeigt, dass diese Aepfelsäuren von einander durchaus verschieden sind, sowie dass die Aepfelsäure aus activer Asparaginsäure identisch ist mit der gewöhnlichen Aepfelsäure. Ich habe nun in Gemeinschaft mit Hrn. Wirtz die sauren Ammoniumsalze der inactiven Aepfelsäuren aus Monobrombernsteinsäure und aus Fumarsäure mit Wasser in messbaren Krystallen dargestellt. Die krystallographische Untersuchung, für welche wir Hrn. Dr. Hintze zu bestem Dank verpflichtet sind, erwies die unzweifelhafte Identität dieser beiden Salze mit dem sauren äpfelsauren Ammonium aus inactiver Asparaginsäure. Hr. Hintze theilt uns Folgendes über die Resultate seiner Messungen mit:

Das Krystallsystem ist monosymmetrisch. Das von Pasteur nicht berechnete Achsenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0.58559 : 1 : 0.53769.$$

$\beta = 68^0\,12'$ (Pasteur giebt $\beta = 68^0\,4'$ beziehungsweise $\beta = 110^0\,56'$).

---

[1]) Pasteur, Ann. Chem. Pharm. 80, 146; 82, 324.

[2]) Kekulé, ibid. 117, 124.

[3]) Jungfleisch, Bull. soc. chim. 30, 147; A. Pictet, diese Berichte XIV, 2641.

[4]) Werigo und Tanatar, Ann. Chem. Pharm. 174, 367.

[5]) Loydl, ibid. 192, 80.

Beobachtete Formen:

$$p = (110)\ \infty P$$
$$m = (130)\ \infty \breve{P}_3$$
$$d = (011)\ \breve{P}\infty.$$

»Die Krystalle des inactiven äpfelsauren Ammoniums, nach Jungfleisch aus Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser erhalten, sind im Allgemeinen besser ausgebildet, als die Krystalle des inactiven äpfelsauren Ammoniums nach Kekulé aus Monobrombernsteinsäure dargestellt, daher wurden erstere zur Berechnung der Constanten verwendet. Das Prisma (130) $\infty \breve{P}_3$ war aber an dem Jungfleisch'schen Salz stets gerundet und besser an dem Kekulé'schen messbar. Einige der Krystalle des Kekulé'schen Salzes zeigen noch mehr vicinale Prismenflächen, auch eine gerundete Abstumpfung der Kante zwischen (011) $(\bar{1}10)$, einer positiven Hemipyramide angehörig.«

»Die nachfolgende Zusammenstellung der Winkel beweist die Identität des von Pasteur gemessenen, inactiven äpfelsauren Ammoniums aus inactiver Asparaginsäure mit den Ammoniumsalzen der nach Jungfleisch und nach Kekulé dargestellten, inactiven Aepfelsäure.«

	Hintze: Salz nach Jungfleisch ber.	Hintze: Salz nach Jungfleisch gemessen	Hintze: Salz nach Kekulé gemessen	Pasteur gemessen
$p:p = 110:1\bar{1}0 =$	*	57° 4′	57° 11′	55° 21′
$p:m = 110:130 =$	29° 57′	—	30° 3′	30° 27′
$m:m = 130:1\bar{3}0 =$	116° 58′	—	—	—
$d:d = 011:0\bar{1}1 =$	*	53° 4′	53° 13′	52° 40′
$d:p = 011:110 =$	*	59° 39′	59° 46′	60° 38′
$d:p = 011:1\bar{1}0 =$	85° 30′	—	84° 48′	85° 22′

Bestätigt sich die Ansicht von Werigo und Tanatar, dass die aus Bichlorpropionsäureäther dargestellte Aepfelsäure ebenfalls identisch ist mit der Aepfelsäure aus inactiver Asparaginsäure, so bleibt nur die Säure von Loydl und die Säure von Bremer noch in Frage. Ich bin der Meinung, dass auch die Bremer'sche Aepfelsäure sich als identisch erweisen wird mit der Aepfelsäure aus Asparaginsäure, von der die Säure von Loydl verschieden zu sein scheint. Die mit der Pasteur'schen Säure identische Aepfelsäure aus Fumarsäure mit Wasser liefert nämlich bei der Destillation, wie die gewöhnliche Aepfelsäure, neben Fumarsäure, Maleïnsäureanhydrid, während Loydl angiebt, dass seine Aepfelsäure bei der Destillation ausschliesslich in Fumarsäure übergehe. Vielleicht haben wir in der Loydl'schen Säure die der inactiven Weinsäure entsprechende Aepfelsäure, mit deren Darstellung aus inactiver Weinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff

wir noch beschäftigt sind. Wir hoffen alsdann durch die Darstellung messbarer Krystalle der sauren Ammoniumsalze der letzt erwähnten, noch übrigen inactiven Aepfelsäuren jede Unklarheit über die Identität oder Verschiedenheit dieser Säuren aus dem Wege räumen zu können.

In engem Zusammenhang mit der nachfolgenden Mittheilung: »Ueber die Darstellung der Aconitsäure aus Citronensäure« steht eine vor längerer Zeit von mir bei der Destillation des Acetyläpfelsäureäthyläthers gemachte Beobachtung, deren Beschreibung ich einige meiner Erfahrungen über die Aether der Aepfelsäure vorausschicken möchte. Ich habe es bereits vor mehreren Jahren versucht, die in Gemeinschaft mit Hrn. Amé Pictet ausgearbeitete Methode der Darstellung der Weinsäureäther auf die Aepfelsäureäther zu übertragen. Die Hauptschwierigkeit, der ich begegnete, ist die Umgehung der Bildung der Fumarsäureäther, die sich durch fractionirte Destillation unter stark vermindertem Druck nur unter grossen Verlusten von den Aepfelsäureäthern trennen lassen. Noch unangenehmer wird diese Bildung der Fumarsäureäther dadurch, dass beim Aetherificiren der Fumarsäure in Alkohol mit Salzsäure die Fumarsäure selbst oder ihre Aether die Elemente von Chlorwasserstoff addiren und Monochlorbernsteinsäureäther auftritt. Es gelang sogar unschwer, durch beharrliches Einleiten von Salzsäure in eine kochende, alkoholische Fumarsäurelösung ausschliesslich bei 234—235° siedenden Monochlorbernsteinsäureäther zu erhalten. Man vermeidet die Bildung der Fumarsäureäther fast vollständig, wenn man die Salzsäure unter starker Abkühlung in die alkoholische Lösung der Aepfelsäure einleitet und im übrigen, wie früher für die Weinsäureäther angegeben, verfährt. Auf diese Weise wurden folgende drei Aepfelsäureäther bereitet:

	Siedepunkt	Temp. des Paraffinbad.	Druck
Aepfelsäure-dimethyläther	122°	147°	10 mm
Aepfelsäure-diäthyläther	128°	147°	10 »
Aepfelsäure-di-*n*-propyläther	151°	167°	10 »

Behandelt man diese Aether mit Acetylchlorid, so gehen sie in die entsprechenden Aether der Acetyläpfelsäure über:

	Siedepunkt	Temp. des Paraffinbad.	Druck
Acetyläpfelsäure-dimethyläther . . .	129°	148°	11 mm
Acetyläpfelsäure-diäthyläther	137°	154°	10 »
Acetyläpfelsäure-di-*n*-propyläther . . .	157°	176°	12 »

Der Acetyläpfelsäure-diäthyläther ist bereits von Wislicenus dargestellt worden, der seinen Siedepunkt unter 729 mm Druck bei 265.7° fand. Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass sich bei

jeder Destillation unter gewöhnlichem Druck ein Theil des Aethers unter Essigsäureabspaltung zersetzt. Ich werde die Untersuchung der Spaltung der Aepfelsäureäther durch Hitze wieder aufnehmen, sobald die oben beschriebenen Aether zur Bestimmung ihres Drehungsvermögens gedient haben.

Bonn, 12. Juli 1885.

---

389. R. Anschütz und F. Klingemann: Ueber die Darstellung der Aconitsäure aus Citronensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 16. Juli.)

Die Citronensäure verhält sich in vielen Beziehungen ähnlich wie die Aepfelsäure. So spaltet die Citronensäure ähnlich wie die Aepfelsäure beim Erhitzen leicht 1 Molekül Wasser ab, dabei geht sie in Aconitsäure über.

Hunaeus[1]) hat vorgeschlagen, anstatt durch Erhitzen, die Wasserabspaltung durch Einleitung eines kräftigen Salzsäurestromes in geschmolzene, auf 140⁰ erhitzte Citronensäure zu bewirken. Abgesehen davon, dass diese Operation in der Ausführung nicht besonders bequem ist, bietet die Trennung der Aconitsäure mittelst absolutem Aether von der nicht zersetzten Citronensäure Schwierigkeiten. Es wurden daher nach den bei den Aepfelsäureäthern gemachten Erfahrungen die Aether der Citronensäure behufs Umwandlung in Aconitsäureäther in's Auge gefasst. Wir stellten die Citronensäuretrialkyläther nach der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Amé Pictet[2]) ausgearbeiteten Methode für die Gewinnung der Aether der Oxyfettsäuren dar und reinigten die rohen Aether durch Destillation im Vacuum:

Citronensäure-trimethyläther siedet unter 16 mm Druck bei 176^0
Citronensäure-triäthyläther . » » 17 mm » » 185^0
Citronensäure-tri-*n*-propyläther . . . . » » 13 mm » » 198^0

Von der Umwandlung der Citronensäure-trialkyläther in die entsprechenden Aconitsäure-trialkyläther wurde bald abgesehen, da Vorversuche ergaben, dass die Citronensäure-trialkyläther bei dem Erhitzen

---

[1]) Diese Berichte IX, 1751.
[2]) ibidem XIII, 1175.

unter gewöhnlichem Druck keine glatte Wasserabspaltung zeigten. Wir führten daher die drei Trialkyläther der Citronensäure durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem, reinem Acetylchlorid in die entsprechenden Acetylverbindungen über, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren:

Acetylcitronensäure-trimethyläther	siedet unter	15 mm	bei	171⁰
Acetylcitronensäure-triäthyläther	»	» 15 mm	»	197⁰
Acetylcitronensäure-tri-*n*-propyläther	»	» 13 mm	»	205⁰

Diese Acetylcitronensäure-trialkyläther zersetzen sich nun beim Erhitzen auf eine Temperatur von 250⁰ bis 280⁰ sehr glatt in Essigsäure und Aconitsäureäther:

$$\begin{array}{lcl} CH_2COOR' & & CH_2COOR' \\ \vdots & & \vdots \\ C(OCO.CH_3).COOR' & = & C.COOR' + CH_3.COOH. \\ \vdots & & \vdots\vdots \\ CH_2.COOR' & & CH.COOR' \end{array}$$

Das Ende der Zersetzung ist erreicht, wenn die Menge der überdestillirten Essigsäure die aus dem Gewicht des angewandten Aethers berechnete ist. Durch zweimalige Rectification des rohen Aconitsäureäthers unter stark vermindertem Druck erhält man den Aconitsäureäther rein. Bei gut geleiteter Operation betrug das Gewicht des gebildeten Aconitsäureäthers bis 75 pCt. der aus dem angewandten Acetylcitronensäureäther berechneten Menge:

Aconitsäure-trimethyläther . .	siedet unter	14 mm	bei	161⁰
Aconitsäure-triäthyläther . . .	»	» 14 mm	»	171⁰
Aconitsäure-try-*n*-propyläther .	»	» 13 mm	»	195⁰

Erhitzt man die Aconitsäureäther mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler, so tritt leicht Verseifung ein, und nach dem Abdestilliren der Salzsäure unter vermindertem Druck bleibt die Aconitsäure zurück. Ist das Erhitzen der neutralen Aconitsäureäther mit Salzsäure nicht genügend lange fortgesetzt worden, so ist die Aconitsäure mit syrupösen Alkylaconitsäuren verunreinigt, die man durch erneutes Erhitzen mit Salzsäure verseift. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether schmilzt die rein weisse Aconitsäure bei 185⁰ unter Zersetzung.

Wir haben natürlich die Untersuchung der interessanten und jetzt leicht zugänglichen Aconitsäure und der aus ihr durch Wasserstoffaddition darstellbaren Tricarballylsäure nach verschiedenen Seiten hin in Angriff genommen. Zunächst beschäftigten wir uns mit der Wieder-

holung der früher von Hunaeus im hiesigen chemischen Institut angefangenen Versuche über die Bromadditionsproducte der Aconitsäure. Hierüber, sowie über die Einwirkung von Acetylchlorid auf diese dreibasischen Säuren und über die Zersetzung ihrer Phenyläther durch Hitze werden wir nächstens berichten.

Bonn, 12. Juli 1885.

---

390. Ferd. Tiemann und Alfred Kees: Ueber einige aus dem Helicin dargestellte kohlenstoffreichere Glucoside.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 27. April von Hrn. Tiemann.)

Unter den zahlreichen, in der Neuzeit aufgefundenen Synthesen organischer Verbindungen giebt es verhältnissmässig nur wenige, von denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie in gleicher Weise im pflanzlichen und thierischen Organismus erfolgen. Von Seiten der Chemiker ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass in dieser Beziehung diejenigen synthetischen Processe Beachtung verdienen, welche von Aldehyden ihren Ausgang nehmen. Unter diesen sind wiederum die Umwandlungen besonders bemerkenswerth, welche bei der Wechselwirkung zwischen Aldehyden für sich oder Aldehyden und Ketonen eintreten und zu Additions- und Condensationsproducten von Aldehyden und Ketonen führen. In den Mechanismus der dabei verlaufenden Reactionen hat man Einblick bekommen, seitdem Aug. Kekulé die früher als Acraldehyd bezeichnete, bezw. als Aldehydäther [1]), $(C_2H_3)_2O$, angesprochene Verbindung, welche unter der Einwirkung von Salzsäure, Zinkchlorid, sowie beim Erhitzen mit Lösungen von Kaliumformiat, Natriumacetat u. s. f. aus dem Acetaldehyd nach der Gleichung $2C_2H_4O = H_2O + C_4H_6O$ entsteht, als Crotonaldehyd, $CH_3-CH=CH-COH$, erkannt [2]) und Ad. Wurtz dargethan hat [3]), dass unter dem Einfluss verdünnter Salzsäure 2 Moleküle Acetaldehyd zunächst zu Aldol, d. h. β-Oxybuttersäurealdehyd [4]),

---

[1]) Ad. Lieben, Ann. Chem. Pharm., Supplementband I, 120.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXII, 92.

[3]) Compt. rend. LXXIV, 1361; LXXVI, 1165. — Bull. soc. chim. XVII, 436; XX, 4.

[4]) Siehe auch H. Kolbe, Journ. pr. Chem. N. F. V, 465, und VII, 327, welcher alsbald richtig gefolgert hat, dass Aldol der Aldehyd einer Oxybuttersäure ist.

CH_3---$CH(OH)$---CH_2---COH, zusammentreten, welche Substanz unter Abspaltung von Wasser leicht in Crotonaldehyd übergeht. Aus diesen Arbeiten ergiebt sich auch, in welcher Weise die sechzehn Jahre früher von L. Chiozza[1]) aufgefundene Bildung des Zimmtaldehyds[2]) aus Benzaldehyd und Acetaldehyd erfolgt.

Im Verlauf des letzten Jahrzehends sind durch Wechselwirkung zwischen Acetaldehyd und anderen Aldehyden wiederholt Verbindungen dargestellt worden, welche nach dem Typus entweder des Crotonaldehyds oder des Aldols zusammengesetzt sind. Wir führen als Beispiele die Bildung des Furfuracroleïns[3]), C_4H_3O---CH = CH---COH, aus Furfurol und Acetaldehyd, sowie die Synthese des *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyds[4]), $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)(CH.OH$---$\overset{2}{C}H_2$---$COH)$, aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd an.

Die obigen Arbeiten haben allmählich auch Licht über die chemische Constitution der Condensationsproducte des Acetons: Mesityloxyd, CH_3---CO---CH = $C(CH_3)_2$, und Phoron, $(CH^3)_2C$ = CH---CO---CH = $C(CH_3)_2$, verbreitet[5]), und sind ausserdem Veranlassung gewesen, dass die Wechselwirkung zwischen Aldehyden und organischen Verbindungen, die, wie z. B. viele Ketone, Ketonsäuren, Malonsäure u. s. f., in directer Verbindung mit CO-Gruppen, Methyl- bezw. Methylengruppen enthalten, von verschiedenen Seiten einem eingehenden Studium unterworfen worden ist[6]).

Dabei hat sich herausgestellt, dass zumal das Aceton mit Aldehyden ähnlich leicht wie der Acetaldehyd reagirt, indem Verbindungen entstehen, welche entweder wie der Crotonaldehyd den Aethylenrest, CH = CH, oder wie das Aldol die Oxyäthylengruppe, $CH.OH$---CH_2, enthalten. Das Vorhandensein von zwei Methylgruppen im Molekül des Acetons bedingt, dass Aceton unter Umständen mit 2 Molekülen eines Aldehyds in Wechselwirkung tritt. Als Typen der mittelst

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. XCVII, 350.

[2]) Siehe auch diese Berichte XVII, 2117, die neuerdings von Victor Krszysica ausgeführte Synthese des Zimmtaldehyds.

[3]) J. G. Schmidt, diese Berichte XIII, 2342.

[4]) Ad. Baeyer und Viggo Drewsen, diese Berichte XVI, 2205.

[5]) Siehe L. Claisen, Ann. Chem. Pharm. CLXXX, 1, und CCXVIII, 121, welcher in den angezogenen Abhandlungen auch die von anderen Forschern zur Aufklärung der chemischen Constitution des Mesityloxyds und Phorons unternommenen Untersuchungen ausführlich citirt.

[6]) Siehe L. Claisen, die zuletzt citirte Abhandlung, sowie L. Claisen und L. Crismer, Ann. Chem. Pharm. CCXVIII, 129; T. Komnenos, ibid. CCXVIII, 145; L. Claisen und F. E. Matthews, ibid. CCXVIII, 170, und Andere.

dieser Reactionen bis jetzt erhaltenen Verbindungen führen wir Benzalaceton, $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$, Dibenzalaceton, $C_6H_5.CH=CH-CO-CH=CH.C_6H_5$ [1]), und *o*-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon [2]), $C_6H_4(\overset{1}{NO_2})(CH.OH-\overset{2}{CH_2}-CO-CH_3)$, an.

Die Bildung der Additions- und Condensationsproducte der Aldehyde und Ketone findet unter dem Einfluss sowohl von Säuren als auch Alkalien statt. Von physiologischem und besonders von pflanzenphysiologischem Standpunkte aus interessiren zumal die durch Alkalien eingeleiteten Processe, der Bedingungen wegen, unter denen sie verlaufen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass bei diesen Reactionen in einer ersten Phase immer aldolartige Verbindungen gebildet werden. Eine sehr geringe Menge Alkalihydrat genügt, um die Umwandlung von Aldehyden und Ketonen in aldolartige Substanzen herbeizuführen. Insofern wirkt das Alkalihydrat bei diesen Processen wie ein Ferment, unterscheidet sich aber von den bis jetzt bekannten, isolirten, löslichen Fermenten in der Wirkung dadurch, dass es Synthesen und nicht wie die letzteren Spaltungen veranlasst. Die Rolle, welche das Alkalihydrat im Uebrigen bei den betreffenden Reactionen spielt, ist zur Zeit ebensowenig klar, wie der Antheil, welchen die Fermente an den durch sie bewirkten Zersetzungen nehmen.

Der condensirende Einfluss, welchen Alkalien auf Aldehyde ausüben, ist seit langer Zeit bekannt; für die Zwecke der erörterten Synthesen wird Alkalihydrat erst verwendet, seitdem es J. G. Schmidt [3]) gelungen ist, durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Furfurol und Acetaldehyd krystallisirtes Furfuracroleïn darzustellen.

Von den auf diese Weise synthetisch dargestellten Verbindungen ist unseres Wissens bislang nur eine, nämlich der Zimmtaldehyd, unter den Naturproducten aufgefunden worden.

Will man die Frage weiter verfolgen, ob die erörterten Additions- und Condensationsvorgänge bei dem in lebenden Organismen stattfindenden Aufbau hochgegliederter Kohlenstoffverbindungen eine Rolle spielen, so erscheint es erwünscht, die auf dem angegebenen Wege bewirkte Synthese besonders solcher Substanzen näher zu studiren, welche zu natürlich vorkommenden Verbindungen in naher Beziehung stehen und von denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen darf, dass man sie früher oder später in Pflanzensäften ebenfalls auffinden wird.

[1]) L. Claisen und A. Claparède, diese Berichte XIV, 350 und 2460.

[2]) Ad. Baeyer und Viggo Drewsen, diese Berichte XV, 2857.

[3]) loc. cit.

Wir haben zu dem Ende einige Versuche mit einem Aldehydglucosid [1]), dem Helicin, angestellt, über deren Ergebnisse wir im Nachstehenden berichten.

Gluco-*o*-cumaraldehyd. $C_6H_4(OC_6\overset{1}{H}_{11}O_5)(CH = \overset{2}{C}H - COH)$.

Zu dieser Verbindung kann man von dem Helicin aus auf verschiedenen Wegen gelangen. Wir haben dieselbe zuerst nach der folgenden Methode dargestellt.

Ein Theil feingepulverten Helicins wird in ca. 6 Theilen frisch destillirten Acetaldehyds vertheilt und das Gemisch mit einprocentiger Natronlauge versetzt, bis empfindliches rothes Lackmuspapier dadurch dauernd schwach gebläut wird. Das Helicin hat sich inzwischen aufgelöst, und es wird schliesslich eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Man überlässt dieselbe während einer halben Stunde sich selbst, kocht sodann einmal auf, lässt erkalten, fügt wenig Wasser hinzu und giesst die Lösung in Aether. Nach kurzer Zeit sondert sich eine, das gebildete, neue Glucosid enthaltende, gelbe, wässerige Schicht von dem Aether ab, welcher überschüssigen Acetaldehyd, sowie Condensationsproducte der letzteren Verbindung aufnimmt. Um die in die wässerige Lösung übergegangenen Aldehydharze möglichst zu entfernen, fügt man Salzsäure hinzu, bis die wässerige Schicht nahezu entfärbt ist, schüttelt wiederholt um, trennt sodann den Aether ab und neutralisirt die saure, wässerige Lösung genau mit Natriumcarbonat. Aus der durch Verdampfen eingeengten Flüssigkeit scheidet sich der Gluco-*o*-cumaraldehyd beim Erkalten als dunkel gefärbte, gelatinöse Masse ab. Die Substanz kann von Resten färbender Aldehydharze getrennt werden, entweder indem man sie aus stark verdünnter Schwefelsäure oder unter Zusatz von Thierkohle nacheinander aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Durch verdünnte Schwefelsäure werden die färbenden Verunreinigungen zuerst zerstört, es wird aber auch ein Theil des in der Lösung vorhandenen Glucosids immer unter Spaltung in Traubenzucker und sofort verharzenden *o*-Cumaraldehyd zerlegt. Die unzersetzten Antheile des Gluco-*o*-cumaraldehyds scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit beim Erkalten in feinen Nadeln ab, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 199° schmelzen. In demselben Zustande wird die Verbindung nach der zu zweit angegebenen Reinigungsmethode gewonnen. Die Substanz ist im reinen Zustande völlig weiss; es gelingt nur äusserst schwierig, daraus die letzten Spuren der färbenden Verunreinigungen

[1]) Wir bezeichnen als Aldehydglucoside diejenigen Glucoside, welche eine intacte Aldehydgruppe (COH) im aromatischen Rest enthalten.

zu entfernen, welche übrigens die Ergebnisse weder der Schmelzpunktsbestimmung noch der Elementaranalyse zu beeinflussen vermögen. Der Gluco-*o*-cumaraldehyd wird gewöhnlich in hellgelben Nadeln erhalten. Der Körper löst sich bei Zimmertemperatur schwer in Wasser und Alkohol, leicht aber beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln und wird von Aether, sowie Chloroform nicht aufgenommen. Versuche, der Verbindung die färbenden Bestandtheile durch diese Flüssigkeiten zu entziehen, haben zu keinem Resultat geführt. Gluco-*o*-cumaraldehyd giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction; wässerige Lösungen der Substanz drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links, färben die Lösung des Rosanilins in überschüssiger schwefliger Säure sofort roth und wirken bei kurzem Erhitzen nicht reducirend auf Fehling'sche Lösung ein.

Für die bei dieser Untersuchung verfolgten Zwecke war es wichtig, zu constatiren, dass die Condensation zwischen Helicin und Acetaldehyd nicht nur bei niederer Temperatur, sondern auch bei Anwesenheit von viel Wasser erfolgte. Darauf bezügliche Versuche haben ergeben, dass dies in der That der Fall ist. Allerdings vollzieht sich die Condensation um so langsamer und unvollständiger, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Reaction in wässeriger Lösung verläuft. Zu einer zweckmässigen Darstellungsweise des Gluco-*o*-cumaraldehyds aus Helicin gestaltet sich jedoch die Condensation in wässeriger Lösung, wenn man dabei die folgenden Bedingungen inne hält.

Man lässt in eine auf ca. 50^0 erwärmte, durch Natronlauge schwach alkalisch gemachte Lösung von 15 Theilen Helicin (1 Mol.) in 300 Theilen Wasser allmählich und unter Umrühren eine Lösung von 3 Theilen (etwas mehr als 1 Mol.) frisch destillirten Acetaldehyds in 40 Theilen kalten Wassers fliessen, indem man aus einer Bürette von Zeit zu Zeit einige Tropfen fünfprocentiger Natronlauge hinzufügt, damit die Flüssigkeit während der Dauer des Versuches stets eine schwach alkalische Reaction zeigt. Sobald die gesammte Menge der Aldehydlösung verbraucht ist, säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt erkalten. Man muss möglichst rasch operiren und die verdünnte Natronlauge immer nur in kleinen Portionen hinzusetzen, wenn man verhindern will, dass sich gleichzeitig erhebliche Mengen von einem tiefgelb gefärbten, von dem Hauptproduct der Reaction schwierig abzutrennenden Aldehydharz bilden. Beobachtet man diese Vorsichtsmassregeln, so scheidet sich der grössere Theil des entstandenen Gluco-*o*-cumaraldehyds aus der hellgelb gefärbten Flüssigkeit beim Erkalten sofort im krystallinischen Zustande ab. Der Rest der Verbindung wird durch Eindampfen der von der ersten Krystallisation abfiltrirten, mit Natriumcarbonat genau neutralisirten Lösung gewonnen. Der so dargestellte Gluco-*o*-cumar-

aldehyd lässt sich leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigen.

Das Krystallwasser der Verbindung verflüchtigt sich bei mehrstündigem Erhitzen derselben auf 100°. Da bei der obigen Reaction unzweifelhaft zunächst ein aldolartiger Körper entsteht, haben wir uns wiederholt die Frage vorgelegt, ob das bei 100° austreibbare Wasser nicht Constitutionswasser sei, ob also in dem wasserhaltigen Glucosid nicht die fragliche, aldolartige Verbindung vorliege.

Diese Annahme ist unzulässig da die bei 100° getrocknete Substanz bei dem Umkrystallisiren aus Wasser sofort 1 Molekül Wasser wieder aufnimmt und die Verbindungen, welche durch Austausch des in der Aldehydgruppe des Glucosids vorhandenen Sauerstoffs gegen Reste des Phenylhydrazins und Hydroxylamins erhalten werden, sich nur von dem Gluco-*o*-cumaraldehyd ableiten lassen.

Bestimmung des Krystallwassers im Gluco-*o*-cumaraldehyd:

Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 + 1\,H_2O$		Gefunden
H_2O	5.49	5.46 pCt.

Elementaranalyse des wasserfreien Gluco-*o*-cumaraldehyds:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	108	58.06	57.22	58.13 pCt.
H_{18}	18	5.81	6.05	5.83 »
O_7	112	36.13	—	— »
	310	100.00.		

Elementaranalyse der krystallwasserhaltigen Substanz:

	Theorie		Versuch
C_{15}	180	54.88	54.80 pCt.
H_{20}	20	6.09	6.82 »
O_8	128	39.03	— »
	328	100.00.	

Phenylhydrazinderivat des Gluco-*o*-cumaraldehyds

$$C_6H_4(OC_6\overset{1}{H}_{11}O_5)(CH{=}CH{-}\overset{2}{C}H.N_2HC_6H_5).$$

Wenn man in wässeriger Lösung äquivalente Mengen von Gluco-*o*-cumaraldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin mit einander mischt und gelinde erwärmt, so scheidet sich sofort der Phenylhydrazinabkömmling des Gluco-*o*-cumaraldehyds als weisse, voluminöse, kaum krystallinische, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Masse ab. Dieselbe wird von Alkohol und heissem Wasser aufgenommen und fällt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten wieder aus. Sie kann auf diese Weise gereinigt werden. Die Substanz färbt sich beim Trocknen an der Luft braun, ohne eine durch die Elementar-

analyse nachweisbare Zersetzung zu erleiden, und schmilzt bei 130 bis 132°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{21}	252	63.00	63.09	—	pCt.
H_{24}	24	6.00	6.12	—	»
N_2	28	7.00	—	7.18	»
O_6	96	24.00	—	—	»
	400	100.00.			

Gluco-*o*-cumaraldoxim

$$C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)(\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-CH.NOH)$$

entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Gluco-*o*-cumaraldehyd uud salzsaurem Hydroxylamin mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das Gemisch mehrere Tage sich selbst überlässt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, so beginnt das gebildete Aldoxim nach einiger Zeit auszukrystallisiren. Durch Eindampfen der Lösung werden davon weitere Mengen erhalten. Das Gluco-*o*-cumaraldoxim lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht von Kochsalz trennen. Die Substanz bildet lange, weisse Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und bei 230° schmelzen. Gluco-*o*-cumaraldoxim löst sich leicht in heissem Wasser, schwieriger in Alkohol und ist unlöslich in Aether.

Krystallwasserbestimmung:

Ber. für $C_{15}H_{19}NO_7 + 2H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	9.97	10.35	9.88 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.	
C_{15}	180	55.38	55.53	55.95	—	—	pCt.
H_{19}	19	5.85	6.47	6.33	—	—	»
N	14	4.31	—	—	4.83	4.48	»
O_7	112	34.46	—	—	—	—	»
	325	100.00					

Spaltung des Gluco-*o*-cumaraldehyds.

Gluco-*o*-cumaraldehyd ist verhältnissmässig beständig gegen verdünnte Mineralsäuren, welche daraus beim Erwärmen der Lösung nur langsam Traubenzucker abspalten. Der gleichzeitig entstehende *o*-Cumaraldehyd verharzt immer unter diesen Bedingungen. Um

o-Cumaraldehyd zu gewinnen, muss man das Glucosid mit Emulsin zerlegen. Zu dem Ende wird Gluco-*o*-cumaraldehyd mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht und mit Emulsin versetzt, von welchem man 1 Theil auf 10 Theile Gluco-*o*-cumaraldehyd anwendet. Man überlässt das Gemisch drei bis vier Tage bei 30—40° sich selbst, wobei das Glucosid allmählich in Lösung geht. Nach einiger Zeit und zuweilen noch ehe die gesammte Menge des Glucosids gelöst ist, scheidet *o*-Cumaraldehyd sich in Flocken aus.

o-Cumaraldehyd $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH = \overset{2}{C}H - COH)$.

Behufs Gewinnung dieser Verbindung zieht man die trübe Flüssigkeit mit Aether aus, concentrirt die erhaltene ätherische Lösung und schüttelt sie mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit, welche den *o*-Cumaraldehyd aufnimmt. Ein grosser Ueberschuss von saurem, schwefligsaurem Natrium ist zu vermeiden. Zersetzt man die durch gelindes Erwärmen von Aether befreite Bisulfitlösung möglichst bei niederer Temperatur (50—60°) mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumtheile H_2SO_4 auf 2.5 Volumtheile Wasser) so krystallisirt der *o*-Cumaraldehyd sofort im chemisch reinen Zustande aus. Er wird so in langen, feinen, bei 133° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem und kaum in kaltem Wasser lösen. Die Verbindung lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Sie verharzt jedoch, wenn geringe Mengen von Säuren oder Alkalien dem Wasser hinzugesetzt werden, riecht schwach aromatisch und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung des *o*-Cumaraldehyds einen schmutzig rothen Niederschlag hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	72.97	72.74 pCt.
H_8	8	5.40	5.67 »
O_2	32	21.63	— »
	148	100.00	

Gluco-*o*-cumaralkohol $C_6H_4(\overset{1}{O}C_6H_{11}O_5)(CH = \overset{2}{C}H - CH_2OH)$.

Dieses Glucosid bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Gluco-*o*-cumaraldehyd, welcher in Wasser von Zimmertemperatur vertheilt und fein gepulvert ist. Man wendet dreiprocentiges Natriumamalgam an und fügt dasselbe nach und nach in kleinen Portionen hinzu, so dass immer eine schwache Wasserstoffentwickelung stattfindet. Nach zwei bis drei Tagen ist die gesammte Menge des Gluco-*o*-cumaraldehyds in Lösung gegangen. Man neutralisirt die er-

haltene, gelbroth bis roth gefärbte Flüssigkeit genau mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, dampft auf ein geringes Volum ein und versetzt mit absolutem Alkohol, wodurch der grösste Theil des in der Lösung vorhandenen Mineralsalzes gefällt wird. Aus der alkoholischen Lösung scheidet man den Rest des Mineralsalzes, sowie färbende Verunreinigungen durch vorsichtigen Zusatz von Aether ab. Die alkoholische Lösung darf nicht zu concentrirt sein, da sonst auch erhebliche Mengen des gebildeten Gluco-*o*-cumaralkohols in den Niederschlag übergehen.

Die alkoholätherische Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene wässerige Lösung durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle entfärbt. Verdunstet man dieselbe sodann im luftverdünnten Raume, so hinterbleibt der Gluco-*o*-cumaralkohol in Gestalt feiner, weisser Nadeln, welche um 115^0 schmelzen und 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich etwas weniger in kaltem als in heissem Wasser, wird von Alkohol leicht aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ähnlich wie das Salicin mit rother Farbe gelöst.

Der Gluco-*o*-cumaralkohol verliert das Krystallwasser erst durch Trocknen bei 106—108^0 und sintert bei dieser Temperatur zu einer hellgelb gefärbten, harten, zur Elementaranalyse wenig geeigneten Masse zusammen. Wir haben das Glucosid daher im krystallwasserhaltigen Zustande analysirt, wobei sich die nachstehenden Zahlen ergeben haben:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{15}	180	54.55	54.49	54.29	pCt.
H_{22}	22	6.66	6.66	6.81	»
O_8	128	38.79	—	—	»
	330	100.00			

Eine bei 106—108^0 ausgeführte Bestimmung des Krystallwassers der Verbindung lieferte das folgende Resultat:

Ber. für $C_{15}H_{20}O_7 + 1 H_2O$		Gefunden
H_2O	5.45	5.84 pCt.

Der Gluco-*o*-cumaralkohol ist eine auf dem angegebenen Wege schwierig darzustellende Verbindung, von welcher wir nur wenige Gramme im reinen Zustande erhalten haben. Eine solche Menge genügt nach den bei der Reinigung anderer Glucoside von uns gemachten Erfahrungen nicht, um die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Schmelzpunkte dieser Körper sicher festzustellen. Insoweit sind die obigen Mittheilungen über den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Gluco-*o*-cumaralkohols daher mit Vorbehalt gemacht.

Wir haben ferner nicht unterlassen, die Frage zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Gluco-*o*-cumaraldehyd Wasserstoff sich nicht auch der am aromatischen Rest dieses Glucosids haftenden Kohlenstoffseitenkette hinzuaddire, wobei eine nach der Formel:

$$C_6H_4(O\overset{1}{C_6H_{11}}O_5)(CH_2-\overset{2}{CH_2}-CH_2OH)$$

zusammengesetzte Verbindung entstehen würde. Die bei der Elementaranalyse des Gluco-*o*-cumaralkohols gefundenen Zahlen sprechen, wie ersichtlich, gegen diese Annahme.

Spaltung des Gluco-*o*-cumaralkohols.

Der Gluco-*o*-cumaralkohol wird in wässeriger Lösung durch Emulsin in Traubenzucker und *o*-Cumaralkohol zerlegt, welch' letztere Verbindung der Flüssigkeit leicht durch Aether zu entziehen ist. Der so dargestellte *o*-Cumaralkohol bildet ein Oel, welches bislang nicht zur Krystallisation hat gebracht werden können, schwer von Wasser, leicht von Alkohol, Aether, sowie Benzol aufgenommen und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird. Wir haben die Untersuchung dieser Verbindung zunächst nicht weiter verfolgt.

Die Umwandlung von Gluco-*o*-cumaraldehyd in Gluco-*o*-cumarsäure ist uns noch nicht gelungen. Wir haben bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die erstere Verbindung zum Theil die unveränderte Substanz zurück und zum anderen Theil Producte einer weiter fortgeschrittenen Oxydation erhalten.

Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon,

$$C_6H_4(O\overset{1}{C_6H_{11}}O_5)(CH=\overset{2}{CH}-CO-CH_3).$$

Aehnlich leicht wie mit Acetaldehyd condensirt sich das Helicin mit Aceton. Auch in diesem Falle kann man verschiedene Wege einschlagen, um zu kohlenstoffreicheren Glucosiden zu gelangen.

Nach der ersten Methode verfährt man in folgender Weise:

1 Theil fein gepulverten Helicins wird in 6—8 Theilen Aceton vertheilt und das Gemisch bei Zimmertemperatur mit zweiprocentiger Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd eine schwach alkalische Reaction zeigt. Das Helicin geht dabei nahezu vollständig in Lösung. Man kocht einmal auf, fügt wenig Wasser hinzu, giesst das Reactionsproduct in viel Aether, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mehrere Minuten tüchtig durch. Bei ruhigem Stehen sondert sich alsbald die wässerige Lösung von der Aetherschicht ab, welche das überschüssige Aceton und Umwandlungsproducte des-

selben aufgenommen hat. Aus der davon getrennten, wässerigen Lösung scheidet sich häufig in geringer Menge ein schwer löslicher, gelber Körper ab, auf welchen wir später zurückkommen werden. Die davon abfiltrirte, mit Natriumcarbonat genau neutralisirte, wässerige Lösung liefert nach dem Eindampfen bei dem Erkalten Krystallisationen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon. Das Glucosid wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und so in feinen, hellgelb gefärbten Nadeln erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Wasser und Alkohol sind, sich beim Erwärmen leicht in diesen Flüssigkeiten lösen und von Aether nicht aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt bei 192° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction. Wässerige Lösungen des Glucosids drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links.

Das Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon bildet sich auch bei der unter dem Einflusse von Alkalilauge in verdünnter, wässeriger Lösung erfolgenden Wechselwirkung zwischen Helicin und Aceton, langsam bei Atmosphärentemperatur, rascher bei gelindem Erwärmen.

Das dabei voraussichtlich zunächst entstehende, aldolartige Additionsproduct von Helicin und Aceton haben wir bis jetzt nicht zu isoliren vermocht; dasselbe geht allem Anscheine nach unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit in Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon über.

Das Verfahren, mittelst dessen man Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon in wässeriger Lösung zweckmässig darstellen kann, wird in folgender Weise ausgeführt:

Eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 15 Theilen Helicin in 500 Theilen Wasser wird abwechselnd mit fünfprocentiger Natronlauge und einer Lösung von 5 Theilen Aceton in 40 Theilen Wasser versetzt, so zwar, dass die Flüssigkeit stets eine schwach alkalische Reaction zeigt. Sobald die gesammte Menge der Acetonlösung verbraucht ist, lässt man erkalten, wobei sich immer der bereits erwähnte, schwer lösliche Körper in grösserer oder geringerer Menge ausscheidet. Aus der davon abfiltrirten, durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon, welches auf die angegebene Weise gereinigt wird. Von der davon völlig verschiedenen, schwer löslichen Verbindung bilden sich sehr erhebliche Mengen, wenn man zum Versuch anstatt der angegebenen, concentrirtere Lösungen von Helicin anwendet.

In wässerigen Lösungen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon ruft salzsaures Phenylhydrazin selbst beim Erwärmen keine Fällung hervor; das Phenylhydrazinderivat des obigen Ketonglucosids scheidet sich aber als voluminöser Niederschlag aus, wenn man der Flüssigkeit Natriumacetat hinzusetzt. Die Lösung von Rosanilin in überschüssiger

wässeriger, schwefliger Säure wird durch Auflösungen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon auch bei längerem Stehen nicht gefärbt.

Das Glucosid krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° vollständig ausgetrieben wird.

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_7 + 1\,H_2O$	Gefunden
H_2O	5.26	4.91 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung:

C_{16}	192	59.26	59.46 pCt.
H_{20}	20	6.17	6.27 »
O_7	112	34.57	— »
	324	100.00.	

Gluco-*o*-cumarsäuremethylketoxim,

$$C_6H_4(OC_6H_{11}C_5)CH = CH - C:NOH - CH_3,$$

scheidet sich nach mehreren Tagen ab, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon und salzsaurem Hydroxylamin mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt.

Die in der Mutterlauge zurückbleibenden Antheile des Ketoxims werden durch Eindampfen der Flüssigkeit gewonnen. Die Verbindung krystallisirt in feinen, weissen, bei 173° schmelzenden Nadeln, welche sich wenig bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen in Wasser und Alkohol lösen und in Aether unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	56.63	56.14	—
H_{21}	21	6.19	6.51	—
N	14	4.13	—	4.20
O_7	112	33.05	—	—
	339	100.00		

Spaltung des Gluco-*o*-cumarsäuremethylketons.

Die obige Verbindung wird ebenfalls von verdünnten Mineralsäuren nur langsam unter Bildung von Traubenzucker zerlegt und von concentrirten Mineralsäuren zerstört. Die Spaltung des Glucosids erfolgt jedoch in normaler Weise bei der Einwirkung von Emulsin.

o-Cumarsäuremethylketon $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH=\overset{2}{C}H-CO-CH_3)$ wird der dabei erhaltenen, trüben, wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen und bleibt beim Verdunsten des Aethers als strahlig krystallinische Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in langen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 139° schmelzen, sich leicht in Alkohol, sowie Aether und schwer in Wasser lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	74.07	73.46	73.78 pCt.
H_{10}	10	6.17	6.21	6.32 »
O_2	32	19.76	—	— »
	162	100.00.		

Di-gluco-*o*-cumarketon,

$$C_6H_4(O\overset{1}{C}_6H_{11}O_5)CH=CH-\overset{2}{C}O-CH=CH.(O\overset{1}{C}_6H_{11}O_5)C_6H_4.$$

Der schwer lösliche Körper, welcher bei der unter dem Einfluss verdünnten Alkalis erfolgenden Wechselwirkung zwischen Helicin und Aceton immer, und je nach den bei den Versuchen innegehaltenen Bedingungen in wechselnden Mengen, entsteht, ist ein nach dem Typus des Dibenzalacetons zusammengesetztes Glucosid, für welches wir den Namen Di-gluco-*o*-cumarketon vorschlagen. Die Substanz ist selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich und daher leicht von dem gleichzeitig gebildeten Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon zu trennen. Sie löst sich nicht in Aether, schwer in siedendem Alkohol und wird am besten aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit kirschrother Farbe aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 257°; er krystallisirt anscheinend mit 4 Mol. Wasser, welche sich bei 100° verflüchtigen.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{29}	348	58.98	59.38	59.25	58.95 pCt.
H_{34}	34	5.76	6.08	6.41	5.87 »
O_{13}	208	35.26	—	—	— »
	590	100.00			

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet für $C_{29}H_{34}O_{13}+4H_2O$	Gefunden
H_2O	10.86	10.15 pCt.

Spaltung des Di-gluco-*o*-cumarketons.

Emulsin wirkt auf das obige in Wasser nahezu unlösliche Glucosid nicht mehr ein. Durch längeres Digeriren mit zweiprocentiger Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° gelingt es, daraus Traubenzucker abzuspalten. Die gleichzeitig gebildete aromatische Verbindung löst sich in Alkohol, Aether sowie Benzol und bleibt bei dem Verdunsten des letzteren als gelbbraunes Pulver zurück, welches um 160° schmilzt.

Die nachstehenden, bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen sprechen dafür, dass die betreffende Substanz unreines

Di-*o*-cumarketon,

$$C_6H_4(\overset{1}{O}H)CH=CH-\overset{2}{C}O.CH=CH)(\overset{1}{O}H)(C_6H_4)$$

ist.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I
C_{17}	198	76.15	76.77 pCt.
H_{14}	14	5.38	5.91 »
O_3	48	18.47	—
	260	100.00	

Die erörterte Bildung von *o*-Cumaraldehyd und *o*-Cumarsäuremethylketon verdient Beachtung, weil allem Anschein nach aromatische Oxyaldehyde sich mit Acetaldehyd und Aceton direct nicht condensiren lassen.

Wir haben diese Condensationen unter mannichfaltig verschiedenen Bedingungen, in sauren und alkalischen Lösungen, bei den verschiedensten Temperaturen, mit und ohne Zusatz metallischer Condensationsmittel etc. versucht, dabei aber nur negative Resultate erhalten. Ebensowenig haben wir bislang Methyl- und Acetderivate aromatischer Oxyaldehyde mit Acetaldehyd und Aceton zu condensiren vermocht.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit fordern nach verschiedenen Richtungen zu neuen Versuchen auf. Es erscheint zumal erwünscht, nach den von uns künstlich dargestellten Glucosiden in den Säften derjenigen Pflanzen zu suchen, welche die in naher Beziehung dazu stehenden Verbindungen: Salicin, Salicylaldehyd, Salicylsäure bezw. deren Aether, sowie Cumarin und *o*-Cumarsäure liefern.

Bei dem Erhitzen von Acet-*o*-cumarsäure entsteht unter Abspaltung von Essigsäure Cumarin. Es fragt sich, ob die Acetylderivate des *o*-Cumaraldehyds, und *o*-Cumarsäuremethylketons, bezw. die

Acetylabkömmlinge der alkoholartigen Reductionsproducte dieser Körper ebenfalls einer inneren Condensation fähig sind und ob dabei Verbindungen entstehen, welche dem Cumarin analog constituirt sind. Der eine von uns hofft, die soeben angeregten Fragen experimentell weiter verfolgen zu können.

---

391. C. Liebermann: Zur Kenntniss der Cochenille und des Cochenillecarmins.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Nur wenige Farbstoffe haben eine so hervorragende, historische Rolle gespielt wie die Cochenille und der noch heut zu den schönsten Farben zählende Cochenillecarmin, und man sollte glauben, dass wenn nicht ihr atomistischer Bau, so doch ihre mehr äusseren Eigenschaften den Chemikern hinlänglich bekannt seien. Dies ist indessen so wenig der Fall, dass sich vielmehr über diese Substanzen die sonderbarsten Irrthümer durch die chemische Literatur hindurchziehen und unbeanstandet weiterverbreiten. So wiederholt das Neue Handwörterbuch der Chemie[1]) bezüglich des Farbstoff- und Fettgehaltes der Cochenille die Angabe von John, wonach das Insekt 50 pCt. Farbstoff und 10 pCt. Wachs enthält, und die Analysen von Mène[2]), welcher in 4 verschiedenen Cochenillenfarben nicht allein resp. 49, 49, 26 und 34 pCt. Farbstoff und 17, 18, 6 und 7 pCt. Fett fand, sondern diesen Gehalt sogar bis in die dritte Decimale der Procente genau und das Fett in Stearin und Margarin gesondert angiebt, während sich nach meinen im Folgenden mitgetheilten Erfahrungen sowohl die Zahlen für den Farbstoffgehalt als auch der qualitative Bestand der wachs- und fettartigen Substanzen gänzlich verschieden stellen.

Allerdings erscheint die Cochenille an Farbstoff ungemein reich, ja sozusagen unerschöpflich, wenn man sieht, wie trotz der grossen Wasserlöslichkeit des Farbstoffs zahlreiche Abkochungen fortgesetzt tiefgefärbt erscheinen, so dass beispielsweise bei Anwendung von nur 10 g Cochenille und je einem Liter Extractionswasser noch das siebente Liter dunkelgefärbt abläuft. Doch täuscht hier sowohl die tingirende

[1]) Bd. II, S. 755 und 756.

[2]) Compt. rend. 68, 666.

Kraft des Farbstoffs als der Umstand beträchtlich, dass die thierische Materie den Farbstoff mit grosser Energie zurückhält. Da die üblichen Methoden zur Bestimmung des Cochenillefarbstoffs bis auf die Färbeprobe mit gebeitzten Zeugen sämmtlich unbrauchbar sind und sein müssen, weil das Reagens nie auf die reine Farbstofflösung, sondern auch auf die zahlreichen, mitextrahirten Beimischungen einwirkt, die Färbeprobe aber, abgesehen von der Vorbedingung eines sehr geübten Auges, nur den relativen Reichthum verschiedener Cochenillesorten, nicht aber den absoluten Farbstoffgehalt angiebt, so lange der reine Cochenillefarbstoff als Vergleichsmaterial fehlt, suchte ich das ungefähre Maximum des Farbstoffgehalts in anderer Weise zu ermitteln. Gewogene Cochenillemengen wurden zu dem Zweck mit siedendem Wasser möglichst erschöpft, aus dem Filtrat der Farbstoff als Cochenilleblei gefällt und der Niederschlag, von dem das Wasser farblos abläuft, getrocknet und gewogen. Bestimmt man in einem aliquoten Theile desselben das Blei und zieht dessen Gewicht von dem des Gesammtniederschlages ab, so erhält man unter der Annahme, dass der Niederschlag reines Cochenilleblei sei, eine Maximalzahl für den Farbstoff, welche für eine sehr gute Silbercochenille sich zu etwa 14 pCt. vom Gewicht der Cochenille belief. Berücksichtigt man aber, dass der Farbstoff aus der Bleiverbindung, welchen ich weiter untersuchte, noch sehr unrein ist und meiner Schätzung nach kaum zwei Drittel an reinem Farbstoff enthält, so dürfte sich der durchschnittliche Gehalt der Cochenille auf ungefähr 9 — 10 pCt. an reinem Farbstoff ergeben, womit diese immer noch ein sehr reiches Färbematerial bleibt.

Noch auffallender als die mangelhafte Kenntniss des durch seine Löslichkeit in Wasser, seine Unkrystallisir-[1]) und Unsublimirbarkeit wie seine Zähigkeit im Zurückhalten der begleitenden Beimischungen sehr schwierig zu handhabenden Cochenillefarbstoffs ist aber die Unkenntniss des seit Jahrhunderten geschätzten, prächtigen Cochenillecarmins. Bezüglich des Letzteren giebt z. B. das Neue Handwörterbuch[2]) an, dass man ihn, zur Erkennung fraudulöser Beimischungen (Zinnober, Mennige u. s. w.), in Wasser oder Alkohol lösen solle, während er thatsächlich in letzterem Lösungsmittel meist vollständig, in ersterem grossentheils unlöslich ist. Daselbst wird ferner angegeben, dass der Carmin »Carminsäure, verbunden mit geringen Mengen Thonerde und Kalk« sei, während nach dem Folgenden diese Menge keineswegs gering ist und auch noch andere Substanzen in den Carmin eingehen.

Ich will hierbei durchaus nicht verkennen, dass es unter den in sehr verschiedener Weise dargestellten Handelscarminen auch solche

---

[1]) In Folge dessen ist der Farbstoff auch nicht dialysirbar.

[2]) Bd. II, S. 436.

geben kann, auf welche die Angaben des Handwörterbuchs zutreffen, doch verdiente dieser Umstand deutlicher hervorgehoben zu werden.

Eine specielle Analyse des Cochenillecarmins scheint bisher nicht veröffentlicht zu sein. Dies ist um so bedauerlicher, als die Darstellungsmethoden, welche guten Cochenillecarmin liefern, seitens der Fabrikanten sehr sorgfältig geheimgehalten werden, wogegen die in den Lehrbüchern mitgetheilten Darstellungsweisen oft nur sehr mangelhaften oder gar keinen Cochenillecarmin liefern. Weder weiss man daher, ob der Carmin den ursprünglichen glykosidischen (?) oder einen bereits modificirten Farbstoff, ob er freien, fein vertheilten Farbstoff oder diesen oder dessen Thonerde-, Kalk- oder Zinnlack für sich oder in Verbindung mit Proteïnsubstanzen enthält. Ja es wäre nicht undenkbar, dass es auch gemischte Carmine dieser verschiedenen Arten gäbe.

Von diesem Gesichtspunkt sah ich mich zu einer Analyse des Cochenillecarmins veranlasst. Dieselbe betraf ein ausgezeichnet schönes und feuriges, als Carminnakarat bezeichnetes Muster, dessen Echtheit mir seitens des Fabrikanten garantirt war. Die folgenden Angaben beziehen sich lediglich auf diesen Carmin[1]).

Dieser Carmin kommt in trockenen, sehr leichten, zu einem unfühlbaren Pulver zerdrückbaren Stücken in wohlverklebten Pappschachteln in den Handel. Beim Trocknen auf 100° ändert er zwar seine Farbe wenig, verliert aber sehr an Feuer, das er auch beim Erkalten nur theilweise wiedergewinnt. Bei 100° verliert er 17 pCt. Wasser; dieses nimmt er allmählich beim Stehen an der Luft, die ersten 8 pCt. binnen zweier Tage, die weiteren Antheile langsamer wieder auf, bis er nach etwa 14 Tagen die Grenze von 14—15 pCt. erreicht, innerhalb welcher der Wassergehalt mit der Temperatur und Feuchtigkeit der umgebenden Luft schwankt.

Der Carmin ist stickstoffhaltig. Sowohl nach Dumas' als nach Will-Varrentrapp's Methode wurde der Stickstoffgehalt gleich, durchschnittlich zu 3.7 pCt. des entwässerten Carmins, gefunden. Nur ein minimaler Theil des Stickstoffs (0.25 pCt.) ist, wahrscheinlich zufällig, in der Form von Ammoniak und durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung austreibbar, der Rest in Form organischer Verbindungen, offenbar Proteïnsubstanzen, vorhanden, wie sich aus dem Indolgeruch ergiebt, welchen der Carmin zeigt, wenn man ihn mit Kali schmilzt. Die Proteïnsubstanzen dürften nicht allein von dem bei der Darstellung von Carmin häufig benutzten Zusatz von Eiweiss oder Hausenblase, sondern zum Theil direct aus der Cochenille herrühren, wie ich daraus

[1]) Ein zweiter käuflicher Carmin, welcher aber weit weniger schön war, erwies sich qualitativ ähnlich zusammengesetzt.

schliesse, dass es äusserst schwer hält, stickstofffreien Farbstoff aus der Cochenille zu erhalten. Eine gewisse Menge des Carminstickstoffs findet man nach dem Kochen des Carmins mit verdünnter Schwefelsäure, Fällung des Filtrats mit Baryt und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, in Form einer alkalisch reagirenden Verbindung vor, welche durch Phosphormolybdänsäure oder Kaliumquecksilberjodid gefällt wird. Die aus dem Phosphormolybdänsäureniederschlage freigemachte Base ist in Wasser löslich, harzig und von bitterem Geschmack. Beim Erhitzen, wobei sie sich zersetzt, zeigt sie einen auffallenden, nikotinähnlichen Geruch. Sie dürfte aus dem Zerfall von Proteïnstoffen der Cochenille herrühren.

Dafür, dass der Farbstoff des Carmins ein Glykosid sei, konnte ich deutliche Anzeichen nicht finden. Selbst als 30 g Carmin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden waren, gelang es nicht, in den wie oben behandelten Filtraten mittelst Fehling'scher Lösung Zucker nachzuweisen. Ueberhaupt scheint mir die Ansicht von Hlasiwetz und Grabowski[1]), dass der ursprüngliche Farbstoff der Cochenille ein Glykosid sei, noch sehr der Bestätigung bedürftig, da der von ihnen gefundene, glykoseähnliche Körper möglicherweise von einer Verunreinigung ihres Cochenillefarbstoffs herrühren kann.

Die Asche des Carmins ist weiss und beträgt, bis zu constantem Gewicht geglüht, durchschnittlich 8,1 pCt. des entwässerten Carmins. Bei genügend starkem Glühen verliert sie alle Kohlensäure. Ihr wässriger Auszug reagirt, auch nachdem aller in ihm gelöster Kalk und Thonerde durch Kohlensäure gefällt sind, noch stark alkalisch, enthält daher freie Alkalien, die auf diesem Wege bestimmt wurden. Die Asche enthält SnO_2 und MgO in geringer, KOH, $NaOH$, P_2O_5 in etwas grösserer, Al_2O_3 und CaO der Hauptmenge nach. Ferner wurden äusserst geringe Spuren von Fe, Cu und SiO_2 gefunden.

Bei der Herstellung der Asche war, um den Phosphorgehalt richtig zu finden, besondere Vorsicht geboten. Die Zerstörung des Carmins wurde daher in verschiedener Weise vorgenommen, sowohl durch directes Glühen desselben im Platintiegel, als nach vorheriger Mischung mit dem 6fachen Gewicht Soda, oder auch durch Zerstörung des Carmins mit Salpetersäure. Letztere wurde in unten zugeschmolzenen Röhren aus böhmischem Glase bewirkt, welche, während man die Salpetersäure von 1.45 spec. Gewicht zu dem gewogenen Carmin vorsichtig zutropfen liess, gut gekühlt wurden, da sich der Carmin sonst entzündet. Nachdem die heftige Reaction vorüber und ein bedeutender Ueberschuss von Salpetersäure zugesetzt war, wurde das noch offene Rohr erst im Wasser, dann im Oelbade auf 200° erhitzt, endlich das Rohr zugeschmolzen und zur Zerstörung der Nitrococussäure und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

anderer organischer Substanzen auf 250° erhitzt. Auf diese Weise gelingt es, ziemlich beträchtliche Mengen des sehr voluminösen Carmins (bis zu 3 g) in einem einzelnen Rohr zu zersetzen.

Uebrigens lieferten alle diese Methoden dieselben Analysenresultate.

Die Phosphorsäure wurde theils nach Finkener als phosphormolybdänsaures Ammon direct, theils nach vorheriger Fällung als solches als Magnesiumpyrophosphat gewogen und von der gemeinsam bestimmten Thonerde + phosphorsauren Thonerde abgezogen. Die folgenden Zahlen geben die Mittelwerthe je mehrerer unter sich gut stimmender Bestimmungen:

	Mittel
SnO_2	0.67 pCt.
Al_2O_3	43.09 »
CaO	44.85 »
MgO	1.02 »
Na_2O	3.23 »
K_2O	3.56 »
P_2O_5	3.20 »
	99.62 pCt.

Das Zinn und die Spuren Kupfers stammen wahrscheinlich aus den Gefässen, in denen die Cochenille ursprünglich abgekocht wurde. Die phosphorsauren Alkalien dürften aus der Cochenille herrühren, deren Asche nach Dieterich [1]) zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalinatron bestehen soll. Die Rolle, welche die phosphorsauren Alkalien im Cochenillecarmin spielen, ist nicht recht verständlich.

Nimmt man den im Carmin gefundenen Stickstoff als solchen proteïnartigen Substanzen zugehörig an, welche einen mittleren Gehalt von etwa 15 pCt. Stickstoff besitzen, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des vorliegenden Handelsproducts: [2])

Wasser	17 pCt.
Stickstoffhaltige Substanzen	20 »
Asche	7 »
Farbstoff [3])	56 »
Wachs	Spuren

[1]) Chem. Centralbl. 1867, 287; Jahresber. 1867, 822.

[2]) Der Vollständigkeit wegen führe ich hier noch eine Kohlenwasserstoffbestimmung des entwässerten Carmins an, obwohl dieselbe bei der complexen Natur der Substanz keine weiteren Schlüsse gestattet. Es wurden gefunden: 48.3 pCt. C und 5.7 pCt. H.

[3]) Als der an 100 pCt. fehlende Rest.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass der untersuchte Carmin keine gewöhnliche Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde, sondern eine Thonerdekalkproteïnverbindung des Carminfarbstoffs ist. Dadurch wird der Vergleich dieser sehr schönen und echten, rothen Verbindung mit dem gleichfalls durch grossen Glanz und Echtheit ausgezeichneten Türkischroth nahe gelegt, welches ebenfalls keine einfache Thonerdeverbindung des Krappfarbstoffs (resp. des Alizarins und der Purpurine) ist, sondern in dem modificirten Tournantöl (oder der Ricinusölschwefelsäure) eine dritte Substanz als intergrirenden Bestandtheil enthält. Dieser Vergleich erweitert sich noch, wenn man sich der Angaben Schützenberger's und namentlich der neueren und ausführlichen Untersuchungen Rosenstiehl's[1]) erinnert, nach denen der Grund für den althergebrachten Zusatz der Kreide (oder neuerlicher des essigsauren Kalks) zur Krappflotte darin zu suchen ist, dass schönes und echtes Krapproth zu seiner Bildung ausser der Thonerde noch des Kalks als Beitze bedarf, welche sich beide in bestimmtem Verhältniss später auf dem gefärbten Zeuge vorfinden. Dieses Verhältniss fand E. Kopp[2]) auf türkischroth gefärbten Stoffen wie $Al_2O_3 : 2CaO$, während Rosenstiehl es auf gut krapproth avivirten, wie $2Al_2O_3 : 3CaO$ feststellte. Berechnet man die von mir im Cochenillekarmin ermittelten Gehalte beider Oxyde, so ergiebt sich die überraschende Thatsache, dass sie hier fast genau in demselben Verhältniss wie im Türkischroth ($Al_2O_3 : CaO + MgO = 1 : 2$) stehen, wodurch sich ein sehr interessanter Einblick in den auffallenden Parallelismus dieser beiden Farbabkömmlinge eröffnet.

Noch seien mir hier einige kurze Bemerkungen bezüglich anderweitiger Eigenschaften des Carmins gestattet.

Bekanntlich löst sich der Cochenillekarmin leicht und so gut wie vollständig in Ammoniak auf, und fällt beim Verdunsten des Letzteren z. Th. wieder aus. Die ammoniakalische Lösung verhält sich insofern recht eigenthümlich, als Thonerde und Kalk in ihr soweit maskirt sind, dass sie selbst beim Zusatz von oxalsaurem Ammon nicht ausfallen. Durch Mineralsäuren wird in der ammoniakalischen oder alkalischen Carminlösung eine schön rothe Fällung einer unlöslichen Verbindung hervorgebracht, welche aber auch bei überschüssiger Mineralsäure keineswegs der Farbstoff, sondern ein Lack desselben ist. Um den Farbstoff frei zu machen, bedarf es des Erwärmens mit mässig starker Mineralsäure; hiernach fällt der freie Farbstoff dann auf Wasserzusatz nicht mehr aus, sondern bleibt mit rothbrauner Farbe in Lösung. Erhitzt man aber diese oder die alkoholische Lösung des Farbstoffs längere Zeit mit stärkeren Säuren, so verwandelt sich dieser in einen neuen,

---

[1]) Bull. soc. industr. d. Mulhouse 1875, p. 55.

[2]) Diese Berichte VIII, 980.

wasser-unlöslichen Farbstoff, in den er beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° vollständig übergeht, und der wohl mit dem dem von van Dorp und mir[1]) beschriebenen Ruficarmin identisch ist. Dieselbe Umwandlung kann man auch im Carmin selbst durch trocknes Erhitzen desselben auf 170—190° hervorrufen. Bei noch höherem Erhitzen (auf 250°) entwickelt sich ohne tiefgehende Zerstörung des Farbstoffs Kohlensäure, was möglicherweise darauf hindeutet, dass der ursprüngliche Farbstoff eine Carbonsäure ist und die starke Säurenatur desselben gut erklären würde.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

392. C. Liebermann: Ueber das Wachs und die Fette der Cochenille.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die sogenannte Silbercochenille verdankt ihren Beinamen bekanntlich einem weissen, glänzenden Ueberzuge oder Staube, welcher die Oberfläche des Insekts bedeckt, und den die anderen, übrigens aus demselben Insekt bestehenden Handelscochenillen, z. B. die Zaccatille, nicht oder nur in untergeordnetem Maasse zeigen. Nach Brehm[2]) rührt dieser Ueberzug von Ausschwitzungen des Cochenilleweibchens her, mit denen es den Stamm der Nährpflanze überzieht, und in den es seine Eier hineinbettet, während die männlichen Larven sich aus demselben Stoff Hüllen für die Puppenruhe spinnen. Warren de la Rue[3]) hält den Staub für Excremente des Insekts. Nach Schützenberger[4]) besteht dieser Ueberzug aus einer flüchtigen Substanz, doch sind die Ansichten hierüber getheilt. Thatsache ist, dass das Vorhandensein des Ueberzugs von der Art der Tödtung des Insekts abhängt, und dass er sich bei der sog. Zaccatille und schwarzen Cochenille nicht mehr vorfindet. Wahrscheinlich in Folge des Umstandes, dass die Erhaltung des Ueberzugs eine sorgfältigere Behandlung erheischt, gehört die Silbercochenille zu den geschätztesten Cochenille-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, S. 116.

[2]) Brehm's Thierleben Bd. VI, S. 507.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 64, 8.

[4]) Schützenberger, Matières colorantes Bd. II, S. 338.

sorten, und soll deshalb bisweilen fraudulös durch nachträgliches Bepudern anderer Cochenillesorten mit Bleiweiss, Gipsmehl und Aehnlichem nachgeahmt werden.

Letzterer Umstand legte mir, als ich das die Silbercochenille bedeckende und mit Alkohol zum Theil abschlämmbare Pulver aus einem eigenthümlichen Wachs bestehen fand, von dem im Folgenden die Rede sein soll, die Pflicht auf, mich gegen eine etwa stattgehabte Verfälschung sicher zu stellen. Ich habe daher die Untersuchung nicht auf die Silbercochenille beschränkt, sondern auch auf solche Sorten von Zaccatille u. a. ausgedehnt, welche keine Spur des weissen Ueberzuges zeigten. Im Ganzen wurden 14 verschiedene Sorten untersucht, die von 4 verschiedenen grossen Handelshäusern bezogen waren, welche die Unverfälschtheit ihrer Cochenille annehmen zu können glaubten. Das Wachs wurde in schwankendem aber ähnlichem Gehalte in sämmtlichen Sorten aufgefunden. Ebensosehr als dieses ausnahmslose Vorkommen des Wachses spricht der für eine Verfälschung ganz unlohnende Betrag desselben von durchschnittlich 2 pCt. vom Gewicht der Cochenille, namentlich aber der Umstand, dass das Wachs mit keinem der bekannten identificirbar ist, gegen die Annahme einer willkürlich stattgehabten Beimischung desselben.

Bei den keinen weissen Staub zeigenden Cochenillesorten ist wohl in Folge der Anwendung höherer Temperatur bei der Tödtung das Wachs geschmolzen und dadurch die Oberfläche des Insekts mit einer äusserst dünnen, die natürliche Farbe der Cochenille unverändert durchlassenden und den eigenthümlichen Wachsglanz der Zaccatille hervorbringenden Schicht geschmolzenen Wachses überzogen.

Ueber das Wachs der Cochenille ist bisher nichts Genaueres bekannt geworden. John giebt in der Cochenille 10 pCt. wachsartiges Fett an, unterscheidet also nicht genügend zwischen den beiden Gruppen der Wachs- und Fettarten[1]). Das Cochenillewachs, über das Sestini[2]) berichtet, gehört einer ganz anderen Schildlaus (der Feigenbaumcochenille) an und ist auch von dem hier zu beschreibenden ganz verschieden. Sonst machen noch Pelletier und Caventou[3]) über das Fett der Cochenille, das sie aus Stearin, Oleïn und Fettsäuren bestehend annehmen, und ebenso Mène (s. vor. Abhandl.) Mittheilung, ohne indess das Wachs zu erwähnen.

Dass Pelletier und Caventou das Wachs übersehen konnten, scheint sehr auffallend, ist aber darin begründet, dass sie die Fette aus der Cochenille mit Aether auszogen, welcher nur Spuren des

---

[1]) Nach Tozzetti soll das Wachs der Cochenille in ihrer Heimath mit grossem Vortheil benutzt werden. (?) Bull. soc. chim. 1867, p. 482.

[2]) Bull. soc. chim. 1867, p. 482.

[3]) Ann. d. Chimie et d. Physique VIII, 272.

Wachses löst. Ich erhielt dagegen das Wachs gerade dadurch besonders rein und reichlich, dass ich die Cochenille mit siedendem Benzol auszog. Hierbei geht, namentlich so lange man die Cochenille ungepulvert lässt, hauptsächlich das Wachs, das ich im Folgenden als Coccerin bezeichnen will, und das sich schon in ziemlich reinem Zustand an der Oberfläche der Cochenille befindet, neben Myristin und sehr wenig flüssigem Fett, in Lösung und krystallisirt grossen Theils sogleich beim Erkalten des Filtrats heraus. Wegen dieser Schwerlöslichkeit des Wachses kann man seine Anwesenheit sehr leicht schon aus einem Dutzend Cochenillekörnern zur Anschauung bringen, indem man dieselben mit etwas Benzol, Chloroform oder Eisessig im Reagensglase aufkocht und schnell durch ein Faltenfilterchen giesst, wobei das erkaltende Filtrat zu einer Masse voluminöser, feiner Krystallblättchen gesteht.

Die Menge des Coccerins lässt sich daher leicht bestimmen. Sie wächst bei der Silbercochenille einigermaassen mit dem sichtbaren Ueberzuge, ist in der Zaccatille etwas geringer, erreicht aber selbst in der schwarzen Cochenille oft den Gehalt der Silbercochenille und wurde in einer Granilla, welche aus Insekten von nur etwa Stecknadelkopfgrösse bestand, am höchsten gefunden:

Silbercochenille	schwacher Ueberzug	1	pCt.	Coccerin
do.	etwas stärkerer Ueberzug	1	»	»
do.	do.	1	»	»
mexikanische Silber-Cochenille	ziemlich starker Ueberzug	1.7	»	»
Teneriffa, Silber-Cochenille	schneeweiss	2	»	»
Zaccatille	kein Ueberzug	0.5	»	»
do.	do.	0.7	»	»
Teneriffa, schwarze Cochen.	do.	0.7	»	»
do.	kaum sichtbar	1	»	»
mexikan., schwarze Cochen.	geringer Ueberzug	1.5	»	»
Granilla	do.	4.2	»	»

Bei vorherigem Pulvern der Cochenille, wodurch auch das Innere derselben der Extraction besser erschlossen wird, ergiebt sich der Cocceringehalt um etwa die Hälfte höher. Der so viel höhere Cocceringehalt der Granilla erklärt sich daher z. Th. aus ihrer geringen Korngrösse und dadurch vermehrten Oberfläche; gepulvert gab sie nur noch sehr wenig Coccerin und auch die übrigen Fette in geringerer Menge ab.

Auffallend ist die grosse Festigkeit, mit der die inneren Theile der Cochenille das Fett zurückhalten. Der Haupttheil des letzteren

ergiebt sich erst bei der Extraction der zu einem feinen Pulver (auf einer Kaffeemühle) gemahlenen Cochenille.

Nach zweimaliger Extraction der Cochenille mit Benzol wird sie zur Gewinnung der Fette zweckmässig gemahlen und mit warmem Aether ausgezogen. Der abgedampfte Aether hinterlässt ein tiefrothes Oel von starkem Cochenillegeruch, welches nach 24stündigem Stehen zu einem Brei erstarrt, welcher aus Myristin und einer öligen Flüssigkeit besteht. Nach dem Absaugen des Myristins reagirt eine alkoholisch wässrige Lösung des Oels gegen Lakmuspapier schwach sauer und bildet mit Natron in der Kälte Seife, ein Beweis, dass es freie Fettsäuren enthält. Das Oel erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 10—12° wieder. Dies Oel hält den sonst in Aether unlöslichen Cochenillefarbstoff in Lösung, der ihm aber durch Schütteln einer ätherischen Lösung mit Wasser entzogen werden kann, wie das auch Pelletier und Caventou schon ganz richtig angeben. Das flüssige Fett und die Fettsäuren habe ich nicht näher untersucht, sondern mich mit der Feststellung der vorhandenen Menge in einigen Fällen begnügt. Der durchschnittliche Myristingehalt der Cochenillen dürfte etwa 1.5—2 pCt., der der flüssigen Fette und Fettsäuren 4—6 pCt. betragen. In Summa lieferte eine Silbercochenille 12 pCt. an Wachs, Myristin und flüssigen Fetten und Fettsäuren.

Zur Reindarstellung des Coccerins braucht man dasselbe nur einige Male aus Benzol oder besser aus Eisessig umzukrystallisiren. Es erscheint alsdann in sehr charakteristischen, zu einer atlasglänzenden Schicht zusammengelagerten, äusserst dünnen Blättchen, welche bei 101° erweichen und bei 106° schmelzen. Durch weiteres Umkrystallisiren rückt der Erweichungspunkt etwas näher an den Schmelzpunkt heran, ohne dass dieser indessen vollständig scharf wird. Letzteres durch Umkrystallisiren zu erreichen, ist wenig Aussicht vorhanden, auch wenn grössere Mengen als die von mir im Laufe der Arbeit verwendeten, aus etwa 15 k Cochenille stammenden, ca. 150 g Wachs zu Gebote stehen sollten.

Das Coccerin ist in allen kalten Lösungsmitteln sehr schwer, in Aether und Alkohol fast unlöslich. Letzterer löst auch beim Kochen nur wenig. Kochende Alkalien verändern es nicht; es zeigt keine Cholesterinreaction. Durch kochendes, alkoholisches Kali wird es nur sehr allmählich verseift, erst nach stundenlangem Kochen tritt die Seifenbildung ein; behufs vollständiger Zersetzung musste das Kochen für 20 g Coccerin etwa 8 Stunden lang, am besten unter Luftabschluss, fortgesetzt werden. Dabei zerlegte es sich in eine Säure und einen festen, indifferenten Körper (den Alkohol), der nicht weiter verseifbar war. In dem Verseifungsproduct von 20 g Coccerin konnte in der unten angegebenen Weise Glycerin nicht nachgewiesen werden, während dies an dem Glycerid Myristin schon bei

Anwendung von 4 g mit Leichtigkeit gelang. Coccerin destillirt nicht unzersetzt; im Vacuum bei 20 mm Quecksilberdruck zerlegte es sich über 360° in dieselbe Säure, welche bei der Verseifung entsteht und in ein indifferentes Product (den Kohlenwasserstoff?). Bei der Analyse ergab das Coccerin:

	Gefunden				Mittel	Ber. für $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$
C	79.39	79.59	80.17	79.25	79.60	79.87 pCt.
H	13.04	12.91	13.30	13.11	13.09	13.16 »

Ein Wachs von den angegebenen Eigenschaften und dem hohen Schmelzpunkt des Coccerins ist bisher nicht bekannt geworden. Zwar finden sich in vielen Wachsarten hochschmelzende Antheile, namentlich im japanischen und im Carnaubawachs, aus welchem sogar Story Maskelyne[1]) und später Stürcke[2]) eine kleine Menge einer bei 105° (Stürcke 103.5°) schmelzenden Substanz isolirten, welche mit dem Coccerin auch in den Löslichkeitsverhältnissen einige Aehnlichkeit zu haben scheint. Aber ganz abgesehen davon, dass diese Verbindung nach beiden Autoren gar kein eigentliches Wachs ist, so könnte doch auch schon deshalb das Coccerin der Cochenille seinen Ursprung nicht in zugesetztem Carnaubawachs haben, weil die übrigen Hauptbestandtheile des Carnaubawachses dem Cochenillenwachs fehlen. Zu grösserer Sicherheit habe ich am Carnaubawachs direct festgestellt, dass es erst nach einer grossen Zahl fractionirter Krystallisationen auf den Schmelzpunkt von 92° gebracht werden kann, der sich bei weiterem Krystallisiren nicht mehr wesentlich erhöht, und dass diese Substanz, wenn auch in den Löslichkeitsverhältnissen dem Coccerin nicht ganz unähnlich, sich doch dadurch leicht von ihm unterscheidet, dass die Kryställchen beim Trocknen eine verfilzte, papierähnliche, völlig glanzlose Schicht bilden, während Coccerin immer perlmutterglänzend erscheint. Japanisches Wachs kann wegen seiner leichten Löslichkeit in Benzol hier überhaupt nicht in Betracht kommen.

Behufs seiner Zerlegung wurde das Coccerin mit seinem 7 fachen Gewicht Kali, zu concentrirtem, alkoholischen Kali gelöst, 5—6 Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler erhitzt, an dessen oberem Ende ein in Quecksilber tauchendes Glasrohr den Luftzutritt abhielt. Nach beendeter Zersetzung wurde die Masse in viel Wasser gegossen, durch mehrmaliges Abdampfen unter erneutem Wasserzusatz auf dem Wasserbade der Alkohol vollkommen verjagt und mit Salzsäure angesäuert. Das nun abfiltrirte Gemisch von Wachssäure und Wachsalkohol wurde behufs Lösung der Säure mit Ammoniak gekocht und, da die Lösung weder klar noch filtrirbar wurde, direct mit Chlorcalciumlösung

[1]) Chem. soc. Journ. [2], VII, 94.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 223, 283.

gefällt. Aus dem jetzt abfiltrirbaren Gemisch von Wachsalkohol und Kalksalz der Säure wurde ersterer mit siedendem Alkohol ausgezogen. Aus dem vom Alkohol völlig befreiten Kalksalz wird die Wachssäure durch Zersetzung mit Salzsäure in der Wärme freigemacht.

Coccerylsäure. Durch mehrfaches Ueberführen in das Kalksalz, Freimachen und Umkrystallisiren der von Salzsäure völlig freien Wachssäure aus siedendem Alkohol wird die Coccerylsäure rein erhalten. Sie stellt dann ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether und Petroleumäther schwer, beim Erwärmen dieser Lösungsmittel leicht löslich ist. Sie schmilzt bei 92—93°. In ganz reinem Zustand löst sie sich völlig klar in Ammoniak, überschüssige Alkalilösungen, Kochsalz u. s. w. geben Seifenfällungen, das Baryum-, Kalk-, Kupfer-, Bleisalz bilden flockige Niederschläge.

Die Analyse der Säure ergab:

	Gefunden				Mittel	Ber. für $C_{31}H_{62}O_3$
C	77.71	78.21	77.94	77.59	77.86	77.18 pCt.
H	12.95	12.79	13.27	13.09	12.97	12.86 »

Das Kalksalz, durch Auskochen mit Alkohol oder Petroläther gereinigt, ergab:

	Gefunden			Mittel	Ber. für $(C_{31}H_{61}O_3)_2Ca$
Ca	4.00	3.92	4.12	4.01	3.99 pCt.

Das Baryumsalz zeigte:

	Gefunden	Ber. für $(C_{31}H_{61}O_3)_2Ba$
Ba	12.75	12.44 pCt.

Der Aether wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Er schmilzt bei ca. 70°, ist in Ammon unlöslich und verseift sich mit alkoholischem Kali sehr leicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{31}H_{61}O_3 . C_2H_5$
C	78.38	77.65 pCt.
H	13.16	12.94 »

Ihrem hohen Schmelzpunkt nach kann die Säure von den bekannten Wachssäuren nur mit der von Schalfeew[1]) durch fractionirte Krystallisationen aus dem Bienenwachs in kleiner Menge erhaltenen, bei 91° schmelzenden Säure oder mit der Mellissinsäure identisch sein, deren Schmelzpunkt nach Stürcke (l. c.) bei 90° liegt[2]). Für beide zeigt die Coccerylsäure einen um ca. 2 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Bei dem hohen Molekül der Säure, welches ihr hoher Schmelzpunkt andeutet und der geringe Metallgehalt ihrer Salze bestätigt,

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. Bd. VIII, S. 96 u. 325.

[2]) S. a. Nafger, Ann. Chem. Pharm. 224, 225.

sowie auch mit Berücksichtigung der Zusammensetzung des Wachses gestatten die vorstehenden Analysen nicht die Berechnung einer Formel $C_nH_{2n}O_2$ für die Coccerylsäure und musste die oben berechnete Formel $C_{31}H_{62}O_3$ angenommen werden[1]).

Vorweg bemerke ich gleich, dass auch für den alkoholischen Bestandtheil des Coccerins die Annahme einer Formel der Reihe $C_nH_{2n}O$ unter gleichmässiger Rücksicht auf seine Zusammensetzung nnd seinen sehr hohen Schmelzpunkt nicht statthaft erschien. Daher ist für denselben die Formel aufgestellt worden, wonach die Verbindung als ein der Reihe $C_nH_{2n}(OH)_2$ angehöriges Glykol erscheint.

Bis vor Kurzem wurden, namentlich auf die schönen Arbeiten von Brodie[2]) u. A. hin, die Wachsarten als Säureester der Säurereihe $C_nH_{2n}O_2$ mit hochmolekularen Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ angenommen. Neuere Untersuchungen, zumal die von Stürcke, haben aber das Vorkommen auch anderer Verbindungsformen wahrscheinlich gemacht, und Stürcke ist für das Carnaubawachs gleichfalls zur Annahme eines darin enthaltenen Glykols wie einer Oxysäure und deren Anhydrid gelangt.

Bei der Schwierigkeit, welche eine Feststellung dieser Verhältnisse im vorliegenden Falle noch specieller durch die so wenig verschiedene procentische Zusammensetzung aller Verbindungen — des Wachses, der Säure und des Alkohols — bietet, und bei dem für eine ausgiebigere Herstellung und Reinigung zahlreicherer Derivate, aus denen die Constitution besser erschlossen werden könnte, immerhin recht beschränkten Material, bin ich indessen genöthigt, die von mir aufgestellten Formeln nur mit allem Vorbehalt als vorläufige zu geben.

Cocccerylalkohol. Durch vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wird er als schneeweisses, krystallinisches Pulver erhalten, welches bei 101—104°, also höher als alle bisher bekannten Fettalkohole, schmilzt. Dagegen gleicht er hierin und in anderen Eigenschaften Stürcke's Verbindung $C_{23}H_{46}(OH)_2$, der er sich auch in der Zusammensetzung sehr nähert. Seine Lösung in Benzol reagirt, zum Beweis des Vorhandenseins von Hydroxyl, heftig gegen Phosphorsuperchlorid, wie dies auch die Cocccerylsäure, nicht aber das Coccerin, thut. Mit Natronkalk auf 300° erhitzt, entwickelt er unter Bildung einer Säure Wasserstoff.

---

[1]) Bei dieser Formel wird sich vielleicht auch ein eigenthümliches, indifferentes Product erklären, welches aus der Cocccerylsäure erhalten wird, wenn man sie mit Alkohol kocht, ehe alle bei ihrer Fällung angewendete Mineralsäure ausgewaschen ist. Vorläufig hat dasselbe noch nicht genügend untersucht werden können.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 67, 180 und 71, 144.

Ich bin damit beschäftigt, die Menge desselben nach den von Hell[1]) gemachten Vorschlägen zu ermitteln und die entstehende Säure näher zu untersuchen. Als Zusammensetzung des Coccerylalkohols ergab sich:

	Gefunden				Mittel	Ber. für $C_{30}H_{62}O_2$
C	78.63	78.59	79.50	79.70	79.10	79.29 pCt.
H	13.12	13.36	14.12	13.84	13.61	13.65 »

Ebenso leicht wie das Wachs lässt sich der feste Theil der Fette der Cochenille in reinem Zustande isoliren. Zu diesem Zwecke wird aus den oben erwähnten, ätherischen Auszügen der Aether abdestillirt, der nach 24 Stunden halberstarrte, rothe Rückstand auf einem Filter mittelst der Saugpumpe vom Oel getrennt und auf verglühtem Porzellan vollends trocken gesaugt. Er wird mit dem aus den Benzolmutterlaugen des Coccerins in ähnlicher Weise gesammelten Product vereinigt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die rothe Farbe verschwindet sehr leicht, und man erhält farblose Kryställchen, die durch ihren nadelförmigen Habitus sich unter dem Mikroskop leicht von den nicht scharf umränderten Blättchen des Coccerins unterscheiden lassen. Sie sind in kaltem Chloroform zerfliesslich und zeichnen sich überhaupt durch leichte Löslichkeit in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol u. A. aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 55°. In Alkali ist die Verbindung unlöslich, wird aber von alkoholischem Kali beim Erwärmen sofort zerlegt.

	Gefunden		Ber. für $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$
C	74.52	74.49	74.80 pCt.
H	12.24	12.35	11.91 »

In ihren Eigenschaften stimmt die Substanz mit dem zuerst von Playfair[2]) in Liebig's Laboratorium untersuchten Myristin aus der Muskatbutter bis auf den Schmelzpunkt überein, den indessen bereits Heintz[3]) und Masino[4]) richtig gestellt haben, Masino fand ihn zu 55°. Das Myristin ist offenbar die Substanz, welche Pelletier und Caventou aus dem Cochenillefett isolirt haben und als Stearin beschrieben, weil sie keine Analyse der Substanz ausführten.

Im Gegensatz zum Coccerin verseift sich das Myristin beim Erwärmen mit alkoholischem Kali momentan. Schon aus sehr kleinen Mengen lässt sich das bei der Zersetzung gebildete Glycerin sehr leicht in der Art nachweisen, dass man die alkoholisch-alkalische Lösung in Wasser giesst, den Alkohol vollkommen verjagt, mit wenig über-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 223, 269.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 37, 152.

[3]) Pogg. Annalen.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 202, 172.

schüssiger Salzsäure fällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene bringt. Den hier bleibenden Salzrückstand zieht man zur Gewinnung des Glycerins mit absolutem Alkohol aus, dampft den letzteren aus dem Filtrat ab und verfährt mit dem hier bleibenden Rückstand ein zweites Mal in gleicher Weise. Der zurückbleibende Tropfen schmeckt süss, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und giebt erhitzt weisse Glycerindämpfe. Schüttet man etwa ein gleiches Gewicht gepulverten Jodphosphors (PJ_2) hinzu, so tritt heftige Reaction zuerst unter Bildung von Joddämpfen und gleich darauf von weissen Dämpfen ein, welche den charakteristischen Geruch des Jodallyls zeigen.

Die bei der Verseifung aus dem Myristin gewonnene Säure betrug gegen 90 pCt. des verseiften Myristins. Sie war fast sofort rein. In Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether und Chloroform fast zerfliesslich. Ihr Schmelzpunkt lag bei 53—54^0; der Siedepunkt im luftverdünnten Raum wurde bei 100 mm Quecksilberdruck genau mit Krafft's[1]) Angaben übereinstimmend bei 248^0 gefunden.

Die Zusammensetzung der Säure ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$
C	73.81	73.69 pCt.
H	12.63	12.28 »

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich das Myristin hier, wie in anderen seiner Vorkommnisse rein darstellen lässt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

393. A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki: Ueber ein neues Isomeres des Euxanthons.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die Arbeiten von Salzmann und Wichelhaus[2]) und von Gräbe und Ebrard[3]) haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Euxanthon ein Dioxyderivat des sogenannten Diphenylenketonoxyds sei, welch' letzterem man bis vor kurzem die Formel $CO <\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}> O$ zuschrieb. Diese Formel wurde jedoch von Spiegler[4]) für unrichtig

---

[1]) Diese Berichte XII, 1668.

[2]) Diese Berichte X, 1403.

[3]) Diese Berichte XV, 1677.

[4]) Diese Berichte XVII, 808.

erklärt, weil es ihm nicht gelang, mit Hilfe von Hydroxylamin oder von Phenylhydrazin ein Ketoncarbonyl im Diphenylenketonoxyd nachzuweisen (ebensowenig wie im Euxanthon selbst). Spiegler hält das sogenannte Diphenylenketonoxyd für ein Lacton einer Oxydiphenylcarbonsäure $\begin{matrix} C_6H_4 - O \\ \vert \qquad \vert \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$, eine Auffassung, welche, wie V. Meyer hervorhebt [1]), durch die von R. Richter ausgeführte Synthese [2]) dieser Verbindung aus Orthodiphenylcarbonsäure wesentlich gestützt wird. Wir schlagen vor, diesen Complex als Diphenylcarbolacton zu bezeichnen.

Ist nun das Euxanthon in der That ein Dioxydiphenylcarbolacton, so bieten sich zwei Wege dar, um zu seiner Synthese zu gelangen. Den einen schlug Gräbe [3]) ein, indem er, vom Diphenylcarbolacton selbst ausgehend, zwei Hydroxylgruppen in dasselbe einführte, wobei er jedoch nur ein Isomeres des Euxanthons erhielt. Wir betraten den anderen Weg, indem wir uns bemühten, die Bildungsweisen des Diphenylcarbolactons auf das Euxanthon zu übertragen. Auch uns gelang es bisher nur, eine dem Euxanthon sehr ähnliche und mit ihm isomere Verbindung darzustellen.

Von den bekannten Synthesen des Diphenylcarbolactons zogen wir zunächst diejenige in Betracht, welche von der Salicylsäure ausgeht, in der Hoffnung, durch analoge Behandlung der Oxysalicylsäuren Dioxdiphenylcarbolactone zu erhalten, von denen eines vielleicht mit dem Euxanthon identisch wäre. Wir nahmen von den vier bekannten Oxysalicylsäuren vorerst die β-Resorcylsäure, $C_6H_3 . CO_2H . OH . OH$ (1 : 2 : 4), in Angriff, weil bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon ein Trinitroresorcin [4]) entsteht und in der oben genannten Säure die Hydroxylgruppen des Kernes sich in derselben Stellung zu einander wie im Resorcin befinden.

Darstellung der β-Resorcylsäure.

Senhofer und Brunner [5]) haben im Verlaufe ihrer Arbeit über die Einführung der Carboxylgruppe in Phenole die β-Resorcylsäure durch 12 stündiges Erhitzen von Resorcin mit Ammoniumcarbonat und Wasser im Digestor bei 130° dargestellt. Wir modificirten diese Me-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 810, Fussnote.

[2]) Journal f. pr. Ch. XXVIII, 278 (N. F.).

[3]) Diese Berichte XV, 1679; XVI, 862.

[4]) Erdmann, Journal f. pr. Ch. XXXVII, 409; vergl. Schreder, Ann. Chem. Pharm. CLV, 246.

[5]) Sitzungsber. der Kais. Akad. der W. Mathem.-naturwissensch. Klasse LXXX, II, 504; vergl. Zehenter, Monatshefte f. Ch. II, 468.

thode dahin, dass wir Resorcin mit Kaliumhydrocarbonat und Wasser am Rückflusskühler erwärmten (ähnlich wie W. Will[1]) es jüngst beim Phloroglucin angab), wobei wir die Säure rascher, bequemer, reiner und in besserer Ausbeute als nach dem ursprünglichen Verfahren erhielten. Zu diesem Zwecke wurden 20 g rohes Resorcin mit 100 g Kaliumhydrocarbonat und 200 g Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler etwa $1^1/_2$ Stunde lang erwärmt und zum Schluss rasch aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und die dabei sich ausscheidende Resorcylsäure und das nicht veränderte Resorcin mit Aether extrahirt. Letzterem wurde die Säure durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von Natriumhydrocarbonat entzogen. Die wässerige Lösung wurde vom Aether getrennt, mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Abdestilliren die Säure in schwach gelblich gefärbten Krusten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde die Säure rein erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. des angewandten Resorcins.

Anstatt Kaliumhydrocarbonat kann man auch das Natriumsalz in der entsprechenden Menge anwenden. Nimmt man weniger Wasser als 10 Theile auf einen Theil Resorcin, so wird die Ausbeute vermindert.

Die nochmals umkrystallisirte und bei 105° getrocknete Säure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_7H_6O_4$
C	54.91	54.83	54.55 pCt.
H	4.05	4.12	3.90 »

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 110° die einem halben Molekül entsprechende Menge Krystallwasser:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$
H_2O	5.63	5.52 pCt.

Der Schmelzpunkt der β-Resorcylsäure wird sehr verschieden angegeben, da vor dem Schmelzen eine Abspaltung von Kohlendioxyd stattfindet. Blomstrand fand 194°, Benedikt und Hazura 197°, Senhofer und Brunner 194—200°, Tiemann und Parrisius 204—206°. Unsere Säure schmolz, wasserfrei und schnell erhitzt, bei 213°.

Da aus Resorcin und Phloroglucin so leicht Carbonsäuren zu erhalten waren, vermutheten wir, dass auch das Orcin als nächstes

[1]) Diese Berichte XVIII, 1323.

Homologes des Resorcins beim Erwärmen mit Kaliumhydrocarbonat und Wasser in eine Carbonsäure übergehen würde, was in der That der Fall ist. Dagegen lieferte uns das Hydrochinon bei analoger Behandlung nur Spuren von Gentisinsäure, während Senhofer und Brunner und Senhofer und Sarlay[1]) nach ihrem Verfahren sowohl Orcin wie Hydrochinon in Carbonsäuren überzuführen im Stande waren. Demnach scheinen die Metadioxybenzole die Einführung einer Carboxylgruppe weit leichter als die entsprechenden Paraverbindungen zu gestatten.

Die beste Ausbeute an Paraorsellinsäure erhielten wir bisher bei Anwendung von 4 Theilen des Kaliumsalzes und 5 Theilen Wasser auf einen Theil Orcin.

Die Säure, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte, zeigte die Krystallform, die Reaction mit Eisenchlorid und die Löslichkeit in Wasser ganz wie Senhofer und Brunner sie angeben; dagegen schmolz unsere Säure unter Zersetzung bei 172⁰, während die genannten Forscher als höchsten Schmelzpunkt der Säure 151⁰ beobachteten.

Die Salicylsäure kann nach zwei Methoden zu Diphenylcarbolacton condensirt werden, entweder nach W. H. Perkin[2]) durch Destillation mit Essigsäureanhydrid oder nach Kolbe und Lautemann[3]) und R. Richter[4]) durch Destillation ihrer basischen Alkalisalze mit Phosphoroxychlorid. Wir benutzten zur Condensation der β-Resorcylsäure die viel bequemere und relativ bessere Ausbeuten ergebende erstere Methode.

Destillation der β-Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid.

1 Theil entwässerter Resorcylsäure wurde mit 1½ Theil Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade erhitzt. Zunächst löste sich die Säure in dem Anhydrid, dann destillirten Essigsäure und Anhydrid über, und es hinterblieb eine braungelbe, glasige, spröde Schmelze. Diese wurde pulverisirt und in kleinen Portionen der Destillation unterworfen. Dabei bläht sich die Masse stark auf und verkohlt zum grössten Theil. Zunächst destilliren geringe Mengen einer zähen, klebrigen Substanz, dann sublimiren lange, hellgelbe Nadeln, welche gesammelt und im bedeckten Porzellantiegel nochmals vorsichtig sublimirt wurden. So erhielten wir prachtvolle, lange, hellgelbe Nadeln, sehr ähnlich

[1]) Monatshefte f. Ch. I, 236 resp. II, 448.
[2]) Diese Berichte XVI, 339.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CXV, 197.
[4]) Journal f. pr. Chem. N. F. XXIII, 349.

denen des Euxanthons. Die Ausbeute ist leider äusserst gering; sie konnte bisher nicht über etwa 4 % gesteigert werden.

Dioxydiphenylcarbolacton oder Isoeuxanthon, $C_{13}H_8O_4$.

Die eben erwähnten Nadeln wurden dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_4$
C	68.66	68.42 pCt.
H	3.83	3.51 »

Das Isoeuxanthon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, sehr schwach gelblich gefärbten Nädelchen. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, sowie in wässerigen Lösungen der Alkalien; auch löst es sich in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösungen sind alle gelb gefärbt, doch weniger intensiv als die entsprechenden des Euxanthons. Das Isoeuxanthon schmilzt bei 243°, während wir als Schmelzpunkt des Euxanthons 236—237° fanden [1]). Gräbe und Ebrard geben für letzteres 232° an. Ferrichlorid färbt eine alkoholische Lösung von Isoeuxanthon graugrün. Bleiacetatlösung ruft in der alkoholischen Lösung einen ganz schwach gelblich gefärbten Niederschlag hervor. Fügt man zu einer siedenden Lösung von Isoeuxanthon in Ammoniakflüssigkeit eine Lösung von Magnesiumsulfat, so erhält man einen dicken, hellgelben Niederschlag. Das entsprechende Magnesiumsalz des Euxanthons [2]) ist dottergelb.

Durch Natriumamalgam und Wasser wird das Isoeuxanthon mit blutrother Farbe gelöst. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung bräunliche Flocken ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit röthlichgelber, in Alkohol mit hellgelber Farbe lösen. (Die analoge Reaction beim Euxanthon vergl. diese Ber. X, 1398.) Aus vorstehender Beschreibung ergiebt sich, dass das Isoeuxanthon weder mit dem Euxanthon noch mit dem von Gräbe beschriebenen Isomeren identisch ist.

Die Mutterlaugen, aus welchen das Isoeuxanthon umkrystallisirt wurde, enthalten ein Nebenproduct, das sich durch Wasserzusatz flockig ausscheidet. Seine Menge reichte leider nicht zur Analyse hin. Es ist in Natronlauge mit schön hellblauer Fluorescenz löslich und liefert mit Natriumamalgam eine ausserordentlich prächtig grün fluorescirende Lösung.

---

[1]) Unser Euxanthon hatten wir nach Baeyer (Ann. Chem. Pharm. CLV, 258) aus Euxanthinsäure dargestellt, die wir nach Erdmann (Journ. f. pr. Ch. XXXIII, 199) durch Ueberführung in ihr Ammoniumsalz gereinigt hatten.

[2]) Gräbe und Ebrard, Diese Ber. XV, 1678.

Durch Destillation von Salicylsäure mit Phloroglucincarbonsäure und Essigsäureanhydrid könnte man ein Dioxydiphenylcarbolacton erhalten, in dem die beiden Hydroxylgruppen sich nur in einem Benzolkern befinden. Wir fanden in dem Reactionsproduct neben beträchtlichen Mengen von Diphenylcarbolacton einen zweiten, in Alkalien löslichen Körper, den wir jedoch nicht näher untersuchten, da er sich als nicht identisch mit Euxanthon erwies.

Wir werden zunächst versuchen, Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid zu condensiren. Da das Euxanthon in der Kalischmelze Hydrochinon liefert [1]), ist es möglich, dass ihm jene Säure zu Grunde liegt.

Ditolylcarbolacton, $C_{15}H_{12}O_2$.

Um uns zu überzeugen, ob die Condensation der Salicylsäuren beim Destilliren mit Essigsäureanhydrid eine allgemeine ist, haben wir noch die Parahomosalicylsäure, $C_6H_3 . CO_2H . OH . CH_3$ (1, 2, 5), dieser Reaction unterworfen. Wir erhielten dabei einen aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirenden, bei 143° schmelzenden Körper, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine prachtvolle, bläulich-grüne Fluorescenz besitzt. Die Analyse der zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und bei 80° getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$
C	80.81	80.36 pCt.
H	5.59	5.36 »

Darnach und seiner Entstehung zufolge ist dieser Körper als Ditolylcarbolacton zu bezeichnen.

Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CLV, 259.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 9, S. 1460 sind die in den letzten Zeilen vorkommenden Formeln und Zahlen durch die folgenden zu ersetzen:

»$[C_4H_2 . CO CH_3 (NH_2) . NH]_2 PtCl_4$«

ferner

	Gefunden	Berechnet für $[(C_6H_8N_2O) HCl]_2 PtCl_4$
C	21.80	21.90 pCt.
H	3.33	2.74 »
N	8.52	8.52 »
Pt	29.61	29.58 »

Jahrg. XVIII, No. 11, S. 1791 Z. 5—9, v. o. lies:

Widerstand bezeichnet:	verbunden mit:	Klemme bezeichnet:	Polspannung Volt.
W_1		1	10.3
»		2	9.9
»		3	9.4

u. s. f.

statt:

Widerstand bezeichnet	verbunden mit:	Klemme bezeichnet
W_1	1	10.3
»	2	9.9
»	3	9.4

u. s. f.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juli 1885, Abends $7^1/_2$ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 27. Juli 1885.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Heinrich Wolff, Berlin;
Dr. med. Lawrence Wolff, Philadelphia;
Ignaz Rosenberg, Göttingen;
Henry Gautier, Paris;
Apotheker Max Poppe, Bielefeld;
Carlos Gonzalez, Charlottenburg;
Georg Schmidt, Offenbach a./M.;
Hermann Finger, Leipzig;
W. R. Orndorff, Baltimore;
Wilhelm Semmler, Max Schwarz, } Breslau;
Otto Jessen, Karl Schramm, Ludwig Reher, } Kiel;
Wm. C. Day, Nashville;
Dr. Heinrich Spindler, Stuttgart;
Dr. Chr. Dralle, Ahlfeld;
P. N. Proromant, Paris.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Stud. chem. C. A. Kohn, Erlangen, chem. Labor. (durch Ferd. Tiemann und O. Fischer);

Dr. Emil Hilsebein, Crumpsall near Manchester (durch Ferd. Tiemann und H. Ost);

Stud. phil. Jul. Weise, Markthallen D II } Berlin (durch
Stud. phil. Fr. Rieche, Chausséestr. 40, III }
Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Dr. Hugo Ziegenspeck, Apotheker, Caulsdorf bei Saalfeld (durch E. Reichardt und O. Schott);

Dr. Girolamo Mazzara, Professore d. chim. della R. Scuola sup. di medicina veterinaria, Torino (durch Ferd. Tiemann und A. Cossa);

Stud. chem. Philipp Soff, Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser);

Stud. chem. Hugo Griepentrog, Hannover, Josephstr. 12 (durch G. v. Knorre und G. Neumann);

Constantin v. Petrowski, kgl. techn. Hochschule, Charlottenburg (durch M. Ilinski und G. v. Knorre);

Stud. chem. Heinrich Müller, München, Amalienstr. 57, II (durch Th. Curtius und G. Krüss);

Cand. phil. Heinrich Eurich, Frankfurt a./M., Feuerbachstrasse 9 (durch B. Lepsius und J. Ziegler);

Stud. chem. Roland Scholl, Zürich-Fluntern, Wiesenstr. 4 (durch J. und W. Wislicenus);

Dr. Otto Gubbe, Stettin-Grünhof, Warsowerstr. 2 (durch H. Landolt und H. Wegscheider).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1885. No. 7.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, 1885. Heft 10.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Dispensa 7 a.
1779. Wiley, Harvey W. Determinations of lactose in milks by optical methods.
1780. Urech, Friedrich. Itinerarium durch die theoretische Entwicklungsgeschichte der Lehre von der chemischen Reactionsgeschwindigkeit. Berlin 1885.
1781. Pawlewski, Bronisław. Nafta Kleczańska.
1782. Chittenden, R. H. and Herbert E. Smith. The diastatic action of saliva, as modified by varions conditions, studied quantitatively.
1783. Engel, Walfried. Ueber die Amidoverbindungen methylirter Benzole und über ein neues Cumidin. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Landolt.	A. Pinner.

Mittheilungen.

394. C. L. Jackson und G. T. Hartshorn: Ueber die Einwirkung von Chromhyperfluorid auf Benzoësäure.

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da das Chromhyperfluorid durch Wasser augenblicklich unter Bildung von Chromsäureanhydrid und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird, unternahmen wir die im Folgenden beschriebenen Experimente, in der Hoffnung, dass organische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, auf ähnliche Weise wirken und zwar, da Mallet's Dampfdichtebestimmung der Fluorwasserstoffsäure der letzteren die Formel $H_2 Fl_2$ zuweist, dass wir organische Substanzen erhalten würden, in welchen das Sauerstoffatom des Hydroxyls durch zwei Fluoratome wie in der Kieselfluorwasserstoffsäure ersetzt ist.

Unsere Hoffnung erfüllte sich indessen nicht bezüglich der Benzoësäure, mit welcher wir unsere Untersuchungen begannen, da das Chromhyperfluorid die Hydroxylgruppe völlig intakt liess; andererseits führte uns diese Untersuchung zu einem sehr interessanten Resultat, insofern die Produkte der Reaction Chromfluorid ($Cr_2 Fl_6$) und eine Difluorbenzoësäure bilden und haben wir demgemäss, soweit wir wissen, zum ersten Mal die directe Substitution des Wasserstoffes in organischen Verbindungen durch Fluor ausgeführt. Vorläufigen Experimenten mit Essigsäure und Benzol nach zu urtheilen, scheint die Reaction eine allgemein gültige zu sein — in beiden Fällen wurde das Chromhyperfluorid zu einem niederen Chromfluorid reducirt — und so lässt sich denn hoffen, dass dasselbe dazu dienen kann, neue Glieder der bis jetzt so spärlich vertretenen Klasse der organischen Fluorverbindungen hinzuzufügen.

Das aus 180 g rauchender Schwefelsäure, 60 g Kaliumdichromat und 100 g Flussspath dargestellte Chromhyperfluorid wirkt heftig auf trockne Benzoësäure ein, wobei sich diese mit einer schwarzen geschmolzenen Kruste bedeckt, von welcher die Difluorbenzoësäure durch fractionirtes Ausfällen mit Soda getrennt werden kann; es sammelt sich dann die Difluorbenzoësäure in der am wenigsten sauren Fraction an.

Difluorbenzoësäure, $C_6 H_3 Fl_2 . COOH$, durch Kochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt, ähnelt der Benzoësäure in ihrer äusseren Erscheinung, insofern sie nach der Sublimation weisse abgeflachte Nadeln bildet; sie schmilzt bei 232° (uncorr.) und sublimirt schwieriger als Benzoësäure. Sie ist auch in siedendem Wasser viel weniger löslich, und nahezu unlöslich in kaltem. Heisses Benzol ist das beste Lösungsmittel für sie.

Ihre Zusammensetzung wurde durch die folgenden Analysen ermittelt.

I. 0.2549 g Substanz, mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0.4964 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

II. 0.1595 g gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 0.3131 g Kohlensäure und 0.0506 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_7H_4Fl_2O_2$
C	53.13	53.52	53.16 pCt.
H	4.28	3.53	2.53 »

Baryumdifluorbenzoat, $(C_7H_3Fl_2O_2)_2Ba$, enthält kein Krystallwasser.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2716 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.1395 g Baryumsulfat.

II. 0.2674 g gaben 0.1378 g Baryumsulfat.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $(C_7H_3Fl_2O_2)_2Ba$
Ba	30.20	30.28	30.38 pCt.

Seine Löslichkeit wurde nach Victor Meyer's Methode bestimmt:

I. 1.5814 g einer bei 15° gesättigten Lösung lieferten bei der Verdunstung 0.0188 g Salz.

II. 2.6260 g lieferten 0.0310 g Salz.

Demnach enthält die bei 15° gesättigte Lösung folgende Salzmengen in Procenten:

	I.	II.
Löslichkeit	1.19	1.18 pCt.

Calciumdifluorbenzoat, $(C_7H_3Fl_2O_2)_2Ca\,3\,H_2O$, ist ein sehr charakteristisches Salz, welches Bündel von seideglänzenden Nadeln bildet, die oft centimerlang und unter einem sehr spitzen Winkel verästelt sind.

0.7886 g des lufttrocknen Salzes verloren 0.1058 g bei 100° C.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_3Fl_2O_2)_2Ca.3H_2O$
H_2O	13.42	13.28 pCt.

Die Analysen ergaben ferner:

I. 0.2440 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0914 g Calciumsulfat.

II. 0.3024 g gaben 0.1153 g Calciumsulfat.

	Gefunden I.	Gefunden II.	(Ber. für $C_7H_3Fl_2O_2)_2Ca$
Ca	11.02	11.21	11.30 pCt.

Seine Löslichkeit wurde nach der Methode von V. Meyer bestimmt:

I. 2.0134 g einer bei 15° gesättigten Lösung gaben 0.0100 g wasserfreies Salz beim Eindampfen.

II. 5.1731 g gaben 0.0256 g Salz.

Hiernach enthält die bei 15° gesättigte Lösung folgende Procentmengen an Salz:

	I.	II.
Löslichkeit	0.50	0.49 pCt.

Es ist uns nicht gelungen, eine Monofluorbenzoësäure in dem Product der Einwirkung von Chromhyperfluorid auf Benzoësäure zu entdecken, obgleich wir mit der grössten Sorgfalt hiernach gesucht haben.

Es liegt nicht in unserer Absicht, das Studium dieser Difluorbenzoësäure fortzusetzen, um nicht in das Gebiet des Hrn. Paternò einzugreifen, welcher das Studium der organischen Verbindungen bereits begonnen hat, in welchen Wasserstoff durch Fluor ersetzt ist, wir wollen uns aber das Recht vorbehalten, die Einwirkung des Chromhyperfluorids auf organische Substanzen zu erforschen.

Harvard University U. S. A., 12. Juni 1885.

---

395. L. M. Norton und A. W. Allen: Ueber die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Anilide.

(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf die aromatischen Verbindungen meist als oxydirendes Agens. In sehr wenigen Fällen wie bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol[1]) ist eine Einführung der Nitrogruppe beobachtet worden. Wir haben das Verhalten von Salpetersäure mit dem specifischen Gewicht 1.029 gegen substituirte Anilide einer Prüfung unterzogen und wollen die hierbei erlangten unerwarteten Resultate mittheilen.

Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylacetanilid.

Das Methylacetanilid wurde nach Hepp's Methode[2]) dargestellt und schmolz bei 99.5°. Die Substanz wurde in einem grossen Volumen (1 g auf 100 ccm.) Salpetersäure von 1.029 spec. Gewicht aufgelöst

[1]) Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. 110, 151.

[2]) Diese Berichte X, 329.

und die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt in wenigen Augenblicken eine braune Farbe an, trübt sich nach halbstündigem Kochen und beginnt einen gelben Körper auszuscheiden. Zweistündiges Erhitzen ist zur Vollendung der Reaction nöthig. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein Theil des gelben Körpers, welcher zuvor in der heissen verdünnten Salpetersäure gelöst war, in Form von gelben Krystallen aus. Das Product war indessen selbst in heissem Wasser wenig löslich, liess sich aber leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen, in welchem es leicht löslich war. Die Substanz schmolz bei 175°. Die Analysen erwiesen sie als Dinitromethylanilin.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3$
C	42.25	42.64 pCt.
H	4.54	3.55 »
N	21.13	21.32 »

Dieses Dinitromethylanilin ist vielleicht identisch mit dem von Leymann[1]) durch Einwirkung von Brom auf Dinitrodimethylanilin erhaltenen, für welches er den Schmelzpunkt 178° angiebt und das die Constitution $NHCH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ besitzt. Leymann hat indessen gefunden, dass durch die Einwirkung von Brom auf sein Dinitromethylanilin ein Bromdinitranilin mit dem Schmelzpunkt 153—154° gebildet wird, während wir bei einer entsprechenden Behandlung unseres Dinitromethylanilins mit Brom einen gelben Körper erhielten, welcher aus Eisessig gut krystallisirte und welcher den Schmelzpunkt 147° besitzt. Der Zusammensetzung nach ist er Bromdinitromethylanilin.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_2Br(NO_2)_2NHCH_3$
C	30.15		30.43 pCt.
H	2.74		2.18 »
Br	29.43	29.45	28.98 »

Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge lieferte das Bromdinitromethylanilin ein Bromdinitrophenol, mit dem Schmelzpunkt von 114—115°, welches mit dem Bromdinitrophenol von Laurent identisch ist und demgemäss die Constitution besitzt $OH:NO_2:NO_2:Br = 1:2:4:6$ [2]). Dies beweist, dass die beiden durch die verdünnte Salpetersäure eingeführten Nitrogruppen die Metastellung zu einander einnehmen.

Wendet man zur Nitrirung eine Salpetersäure an, welche nur halb so stark ist als oben angegeben ist, so bildet sich freilich auch dieselbe Verbindung, indessen weniger leicht.

[1]) Diese Berichte XV, 1234.

[2]) Körner, Jahresb. f. Chem. 1875, 337.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Aethylacetanilid.

Diese Verbindung wurde mit verdünnter Salpetersäure (1.029 spec. Gew.) auf die oben beim Methylacetanilid beschriebene Weise erhitzt. Die Flüssigkeit wurde bald gelb und schied ein Oel aus, welches beim Erkalten fest wurde. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure und darauf aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz gereinigt. Sie schmolz bei 114°.

Die Analyse liess finden:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2NHC_2H_5$
N	19.93	19.90 pCt.

Das so erhaltene Dinitroäthylanilin ist mit dem von Romburgh durch Einwirkung von Aethylamin auf α-Dinitrobrombenzol gewonnenen[1]) identisch und besitzt demnach die Constitution $NHC_2H_5 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$. Das Verhalten der verdünnten Salpetersäure gegen Aethylacetanilid ist also analog der Einwirkung der Säure auf Methylacetanilid.

Verhalten der verdünnten Salpetersäure gegen Acetdiphenylamin (Phenylacetanilid).

Acetdiphenylamin wurde mit verdünnter Salpetersäure genau wie in den oben erwähnten Fällen gekocht. Die Flüssigkeit nahm bald eine dunkle Farbe an und schied eine krystallinische Materie aus. Diese wurde durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle und darauf folgende Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Analysen ergaben Zahlen, welche beweisen, dass die vorliegende Substanz Trinitrodiphenylamin ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_4O_6$
C	47.51	47.36 pCt.
H	3.58	2.63 »
N	18.59	18.42 »

Das Trinitrodiphenylamin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol und Essigäther und ebenso in Essigsäure; es lässt sich aus dem letztgenannten Lösungsmittel sehr leicht in krystallinischer Form erhalten und zwar in schönen gelben Nadeln.

[1]) Diese Berichte XVII, 2674.

Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylpropionanilid.

Wir stellten zuerst Methylpropionanilid aus Methylanilin und Propionylchlorid dar, fanden es indessen später vortheilhafter, es aus Propionanilid nach Hepp's Methode zu bereiten. Es schmilzt bei 58.5° und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5NCH_3 . C_3H_5O$.
C	73.93	73.62 pCt.
H	8.29	7.97 »

Kochende verdünnte Salpetersäure greift Methylpropionanilid mit grosser Leichtigkeit an und sondert daraus eine gelbe Substanz ab. Das so gewonnene Product wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und gab den Schmelzpunkt 175°. Die Substanz war Dinitromethylanilin identisch mit dem aus Methylacetanilid durch verdünnte Salpetersäure erhaltenen.

Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylbenzanilid.

Methylbenzanilid wurde aus Benzoylchlorid und Methylanilin dargestellt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nur schwer auf Methylbenzanilid ein. Nach 30 Minuten langem Kochen scheidet sich nur in geringer Menge ein Oel ab und muss man das Sieden acht Stunden fortsetzen, um die Reaction zu Ende zu führen. Das hierbei gebildete Oel wird beim Erkalten fest, es ist aber schwer daraus ein reines krystallisirtes Product zu erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther gelang es uns indessen schliesslich gelbe Krystalle zu erhalten, welche mit denen des Dinitromethylanilins identisch zu sein schienen. Um allen Zweifel zu benehmen, haben wir eine Stickstoffbestimmung derselben gemacht.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3$
N	20.54	21.32 pCt.

Demnach ist das Product augenscheinlich mit dem aus Methylacetanilid sowie aus Methylpropionanilid erhaltenen identisch, doch ist es unmöglich, es in absolut reinem Zustande zu isoliren, wenn man vom Methylbenzanilid ausgeht.

Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Benzoyldiphenylamin (Phenylbenzanilid).

Das Benzoyldiphenylamin bereiteten wir aus Diphenylamin durch Benzoylchlorid. Benzoyldiphenylamin ist in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und widersteht ihrer Einwirkung in hohem Grade. Selbst nach viertägigem Kochen war nur eine geringe Menge des vorhandenen

Benzoyldiphenylamins zersetzt. Wir erhitzten das Anilid während des Tages am Rückflusskühler, filtrirten am Abend ab, entfernten am Morgen die wenigen während der Nacht abgeschiedenen Krystalle und setzten dann das Kochen fort. Auf diese Weise gelang es uns schliesslich eine beträchtliche Menge der krystallisirten Substanz zu erhalten. Diese bestand zum grössten Theile aus unzersetztem Benzoyldiphenylamin, enthielt aber auch Trinitrodiphenylamin, welches mit dem durch die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Acetdiphenylamin erhaltenen identisch ist.

Man kann aus den oben erwähnten Fällen ersehen, dass verdünnte Salpetersäure aus den substituirten Aniliden die Säuregruppe entfernt. Acetanilid wird andererseits durch Salpetersäure von der Stärke, wie wir sie zu unseren Experimenten verwendeten, nicht angegriffen. Es ist desshalb wahrscheinlich, dass im Momente der Entfernung der Säuregruppe das Molekül der Einwirkung der Salpetersäure besonders zugänglich ist und Nitrogruppen in dasselbe einführbar sind, für welche gewöhnlich rauchende Salpetersäure erforderlich ist. Es liess sich beobachten, dass die Einführung dieser Nitrogruppen um so leichter von Statten geht, je leichter sich die Säuregruppe aus den Aniliden entfernen lässt.

Bisweilen beobachteten wir in geringem Grade bei den Versuchen die Entstehung anderer Nitroverbindungen und zwar wahrscheinlich den oben beschriebenenen isomerer Nitroverbindungen. Die Untersuchung wird weiter fortgesetzt[1]).

Boston, Institute of Technology.

---

396. Th. Chandelon: Beitrag zum Studium der Peptonisation. — Chemische Theorie der Verdauung.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich gezeigt, dass Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung auf Albumin dieses in Peptone verwandelt. Die so hervorstechende Analogie, welche zwischen dieser Reaction und dem Verdauungsprocess durch die peptischen Fermente besteht, führte mich zu der Vermuthung, dass die Wirkung dieser Fermente darauf beruhe, dass sie entweder dauernd Wasserstoffhyper-

[1]) Die Einwirkung von Brom auf substituirte Anilide ergiebt ebenfalls unerwartete Resultate und beschäftige ich mich gegenwärtig mit deren Untersuchung. L. M. Norton.

[2]) Diese Berichte XVII, 2144.

oxyd erzeugen, oder dass ihre chemische Constitution derjenigen dieser Verbindung analog sei.

Die folgenden Zeilen haben den Zweck, die Versuche darzulegen, welche als Controlle für jede dieser beiden Hypothesen ausgeführt sind. Diese Versuche wurden angestellt mit Pepsin, welches nach einer der Methoden von Brücke[1]), von Wittich[2]) oder von Petit[3]) bereitet war oder einfach mit dem glycerinischen Extracte des Magenschleims des Schweins.

Erste Hypothese: Die Wirkung des Pepsins beruht darauf, dass dasselbe Wasserstoffhyperoxyd erzeugt; dieses wirkt dann auf das Albumin ein und verwandelt dasselbe in Peptone.

Die Prüfung dieser Hypothese ist complicirt. Es genügt in der That nicht, nachzuweisen, ob eine Lösung von Pepsin Spuren von Wasserstoffhyperoxyd enthält und ob der gelöste Sauerstoff bei dessen Bildung mitwirkt, sondern man muss sich auch angesichts eines möglichen negativen Resultates fragen, ob die Gegenwart der gährungsfähigen Substanz (Albumin) nicht unerlässlich ist, damit das Pepsin Wasserstoffhyperoxyd erzeuge. Endlich muss man ebenso mit der anderen Voraussetzung rechnen, dass, indem das Albumin nach Maassgabe seiner Bildung auf das Wasserstoffhyperoxyd wirkt, dieses nicht in freiem Zustande bestehen kann.

Wir wollen diese verschiedenen Punkte prüfen. Man besitzt zwei sehr scharfe Reactionen, welche die Anwesenheit von Spuren von Wasserstoffhyperoxyd in einer Flüssigkeit nachzuweisen gestatten; die eine beruht auf der Bildung einer blauen, in Aether löslichen Verbindung, wenn man zu der Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Lösung einige Tropfen einer verdünnten, sauren Lösung von Kaliumchromat fügt; die andere noch schärfere Reaction ist von Traube[4]) angegeben worden und gründet sich auf die Zersetzung von Kupferjodid bei Gegenwart von Ferrosulfat.

Ich habe mich zunächst versichert, dass weder Pepsin noch die Peptone diese Reaction verhindern. Zu diesem Zwecke versetze ich eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd mit destillirtem Wasser, bis die erhaltene Flüssigkeit nur noch schwach mit Bichromat reagirt;

---

[1]) Hermann's Handbuch der Physiologie Bd. V. Th. II, S. 46.

[2]) Ibidem S. 48.

[3]) Dictionnaire de Wurtz, supplement, article pepsine.

[4]) Diese Berichte XVII, 1062. Um sichere Resultate zu erzielen, muss man alle vom Verfasser angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachten; namentlich was die Verdünnung der Reagentien anbetrifft. Die Jodkaliumlösung selbst darf nicht mehr als 0.05 g auf 100 ccm enthalten, und man darf nicht mehr als 1 ccm anwenden.

darauf nehme ich eine neue, der ersten gleiche Portion von Wasserstoffhyperoxyd und versetze sie in demselben Verhältniss einmal mit einer Lösung von Pepsin, das andere Mal mit der durch Digestion von Fibrin mit künstlichem Magensaft erhaltenen Flüssigkeit. Die so erhaltenen Lösungen geben mit gleicher Schärfe die Chromatreaction und die von Traube, selbst nach 24stündigem Stehen. Indem ich auf diese Weise Lösungen von Pepsin in reinem sowohl wie in mit 0.2procentiger Salzsäure angesäuertem Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 40° C., und dieses nach verschiedenen, zwischen 1 und 24 Stunden variirenden Zeiträumen prüfte, ist es mir nie gelungen, die geringsten Spuren von Wasserstoffhyperoxyd darin nachzuweisen.

Ebenso fallen die Resultate negativ aus, wenn man die Versuche bei Gegenwart eines Sauerstoffstromes wiederholt, oder wenn man Albumin zufügt.

Es erübrigte also noch, die oben erwähnte Voraussetzung zu prüfen, nämlich dass das Albumin auf das Wasserstoffhyperoxyd nach Maassgabe seiner Bildung einwirkt und dieses daher in der Mischung nicht in freiem Zustande existiren kann.

Um nachzuweisen, ob die Dinge in der That so verlaufen, genügt es, zu einer Pepsinlösung in auf 0.2 pCt. verdünnter Salzsäure mit Albumin eine Verbindung zu fügen, welche die Wirkung des Pepsins nicht verhindert und gleichzeitig fähig ist, selbst durch die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds eine leicht erkennbare Veränderung zu erfahren. Es ist ersichlich, dass das Wasserstoffhyperoxyd im Augenblick seiner Bildung eben so gut auf diese Verbindung wie auf das Albumin reagiren wird. Man kennt nun mehrere Substanzen, welche diese Bedingungen erfüllen. Es sind: Jodkalium[1]), aus welchem Jod freigemacht wird, Ferrosulfat[2]), welches sich in Ferrisalz verwandelt, arsenige Säure[3]), welche Arsensäure giebt, Ferricyankalium[4]), welches zu Ferrocyankalium reducirt wird.

Um sicher zu sein, dass die in dem Zustande dieser Körper beobachteten Veränderungen wirklich von dem Wasserstoffhyperoxyd und nicht von dem anwesenden Pepsin oder Albumin oder von den Reactionsproducten derselben herrühren, muss man diese Versuche nach einer vergleichenden Methode ausführen.

[1]) Maly's Jahresbericht Bd. VII, 279.

[2]) Ibidem Bd. XII, 257.

[3]) Ibidem Bd. II, 363.

[4]) Ich habe mich versichert, dass das Salz die Wirkung von Pepsin nicht beeinträchtigt, wenn seine Menge 0.15 g auf 100 ccm Flüssigkeit nicht übersteigt.

I. Versuche mit Jodkalium.

Man löst krystallisirtes Jodkalium, das ganz frei ist von jodsaurem Salz, in destillirtem Wasser in der Weise, dass man eine Lösung von 0.02 g Jodkalium auf 100 ccm erhält und säuert mit Salzsäure auf 0.2 pCt. an. Von dieser Lösung nimmt man 4 Portionen zu je 100 ccm; die erste, zu der man nichts zusetzt, dient als Probe; der zweiten fügt man 0.5 g Pepsin von Petit hinzu; der dritten 0.5 g Pepsin und 5 g gut abgewässertes Fibrin; der vierten 5 g Fibrin. Ein fünftes Gefäss endlich enthält 100 ccm Wasser, welches mit Salzsäure auf 0.2 pCt. angesäuert ist, 0.5 g Pepsin und 5 g Fibrin; man erhält die Temperatur auf 40° C. bis zur Lösung des Fibrins, darauf kocht man auf zur Zerstörung des Ferments, stellt dann nach dem Erkalten durch Zusatz von destillirtem Wasser das ursprüngliche Volum wieder her und löst darin 0.02 g Jodkalium. Diese letzte Mischung hat den Zweck, Rechenschaft zu geben über die Einwirkung der Peptone auf die Zersetzung des Jodkaliums. Die so chargirten Gefässe werden im Wärmofen aufbewahrt bis zur Lösung des Fibrins im Gefäss No. 3. Durch Hinzufügen eines gleichen Volums Stärkekleister nehmen alle eine blaue Färbung von gleicher Intensität an.

II. Versuche mit Ferrosulfat.

Diese Versuche sind auf die vorhergehenden berechnet mit dem Unterschiede, dass die 0.02 g Jodkalium durch 0.2 g Eisenammoniumsulfat ersetzt sind. Die Flüssigkeiten sind ausserdem von Luft befreit und werden in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt. Man prüft nun durch Zusatz einer gleichen Quantität verdünnter Sulfocyankaliumlösung, ob eine Oxydation des Ferrosalzes eingetreten ist. Die Lösungen 1, 2 und 5 bleiben farblos nach Zusatz dieses Reagens, während 3 und 4 sich schwach rosa färben, was man der Luft zuschreiben muss, welche das Fibrin in seinen Poren zurückgehalten hat.

III. Versuche mit arseniger Säure.

Man wendet 0.02 g arsenige Säure auf 100 ccm der Mischung an. Nach der Auflösung des Fibrins untersucht man, ob Oxydation stattgefunden hat, indem man den Inhalt jedes Gefässes neutralisirt, filtrirt, einen Ueberschuss von Ammoniak und Magnesialösung zusetzt und 24 Stunden stehen lässt. Es bildet sich in keinem Gefässe arsensaure Ammoniakmagnesia.

IV. Versuche mit Ferricyankalium.

Dieselbe Anordnung. — Die Menge des angewandten, krystallisirten Ferricyankaliums beträgt 0.15 g auf 100 ccm. Ob eine Reduction

zu Ferrocyankalium stattgefunden hat, erkennt man beim Zusetzen von Eisenchlorid zu jeder Probe.

No. 1 färbt sich alsdann rothgelb,
» 2 » » » hellgrün,
» 3 » » » dunkelblau,
» 4 » » » gelbgrün,
» 5 » » » dunkelblau, dieselbe Farbe wie No. 3.

Die Reduction in diesen zwei Mischungen muss also der Gegenwart der Peptone zugeschrieben werden. Man muss daher aus den vorher beschriebenen Versuchen schliessen, dass die oben ausgesprochene Hypothese unrichtig ist: Pepsin erzeugt kein Wasserstoffhyperoxyd.

Wir wenden uns nun der Prüfung der zweiten Hypothese zu:

Die chemische Constitution des Pepsins ist analog der des Wasserstoffhyperoxyds; da dieses letztere durch die Formel H---O---O---H ausgedrückt wird, so muss die Zusammensetzung des Pepsins einer der beiden Formeln P---O---O---H oder P---O---O---P entsprechen.

Ebenso wie die Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds von der Existenz der Gruppe ---O---O--- in seinem Molekül abhängen, so wird auch die peptonisirende Wirkung des Pepsins dieser selben Gruppe ---O---O--- in seinem Molekül ihren Ursprung verdanken.

Diese Hypothese, welche, wie man sieht, die Aehnlichkeit in der Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds und des Pepsins auf Albumin leicht erklärt, findet eine kräftige Stütze in den Versuchen von Heidenhain und Podolinski, das Trypsin betreffend.

Man weiss in der That, dass Pancreas in frischem Zustande mit Glycerin extrahirt, eine Flüssigkeit liefert, welche keine oder nur sehr schwache digestive Eigenschaften besitzt, während die Drüse nach 24 stündigem Warten einen sehr activen Extract giebt. Es müsste also in der Drüse eine Substanz existiren, welche diese Autoren Zymogen nennen, und die sich unter gewissen Einflüssen in Trypsin verwandelt. Sie haben gezeigt, dass diese Umwandlung Statt hat bei der Einwirkung von Sauerstoff, Wasserstoffhyperoxyd oder Platinschwamm[1]).

Podolinski hat ausserdem gezeigt, dass eine Lösung von Trypsin ihre digestive Kraft unter dem Einfluss von Presshefe verliert, um sie bei der Einwirkung von Sauerstoff wiederzuerlangen[2]).

Wir sehen also, dass das peptische Ferment seine Activität verliert oder wiedergewinnt, je nachdem man ihm Sauerstoff nimmt oder

[1]) Hermann's Handbuch der Physiologie, B. V, Th. II, 193.

[2]) Maly's Jahresbericht, B. VI, 176.

zuführt. Ist es also nicht logisch, daraus zu schliessen, dass die Ursache der Activität des Fermentes in diesem Sauerstoff ruht?

Aber existirt dieselbe Thatsache auch in Beziehung auf das Pepsin?

Bisher hat man nichts Aehnliches entdeckt, denn das »Pepsinogen« von Ebstein und Grützer[1]), dessen Existenz übrigens von Wittich[2]) und Witt[3]) geleugnet wird, verwandelt sich nicht durch die Einwirkung von Sauerstoff in Pepsin. Unter diesen Bedingungen habe ich versucht, ob das Pepsin nicht gleichfalls inactiv wird durch die Einwirkung von Presshefe, und ob es nicht darauf seine Activität wiedergewinnt unter dem Einfluss von Sauerstoff. Der mehrmals wiederholte Versuch hat mir immer eine negative Antwort ertheilt. Vielleicht kommt das daher, dass das peptische Zymogen den Sauerstoff mit zu grosser Schnelligkeit absorbirt.

Ebenso weiss man, dass Natriumcarbonat die Activität des Pepsins vernichtet, so dass man, wenn man eine Pepsinlösung neutralisirt und darauf bei 40° C. mit Natriumcarbonat (1 pCt.) digerirt, findet, dass die von neuem angesäuerte Flüssigkeit Fibrin nicht mehr oder fast nicht mehr verdaut[4]).

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob das so inactivirte Pepsin nicht seine ursprüngliche Activität unter dem Einfluss von Sauerstoff oder Wasserstoffhyperoxyd wiedererlange. Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt.

Man giesst in eine Flasche von einem Liter Inhalt eine gewisse Menge eines Glycerinextractes des Magenschleimes des Schweines und füllt bis zur Marke destillirtes Wasser auf, welches man gekocht und bei Luftabschluss (im Kohlensäurestrom) hat abkühlen lassen. Man nimmt von dieser Lösung, welche wir mit dem Buchstaben A bezeichnen, 500 ccm, zu welchen man 5 g trockenes Natriumcarbonat fügt, und digerirt während $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bei 40° C. bei Luftabschluss (im Kohlensäurestrom). Mit B bezeichnen wir diese neue Lösung, welche Pepsin enthält, das durch Natriumcarbonat verändert ist.

Inzwischen bereitet man eine titrirte Lösung von Chlorwasserstoffsäure, welche man durch Aufkochen und Erkaltenlassen im Kohlensäurestrom von Luft reinigt, und berechnet die Anzahl von Cubikcentimetern, welche nöthig sind, um 1 g trockener Soda zu neutralisiren. Darauf nimmt man von der Lösung B drei Portionen zu je

---

[1]) Maly's Jahresbericht, B. III, 169.
[2]) Ibid., B. IV, 236.
[3]) Ibid., B. V, 160.
[4]) Schiff, ibid., B. VII, 276; Langley, ibid., B. XI, 275.

100 ccm und fügt dazu mittelst einer Bürette die zur Neutralisation des einen Grammes Natriumcarbonat, welches diese Quantität enthält, nöthige Menge der titrirten Chlorwasserstoffsäure; darauf setzt man 12 Tropfen rauchender Salzsäure zu und bringt das Volum auf 200 ccm, indem man zu der ersten Portion eine neutrale Lösung von Wasserstoffhyperoxyd[1]), zu der zweiten lufthaltiges, destillirtes Wasser und zu der dritten luftfreies, destillirtes Wasser hinzufügt. Diese Mischungen werden mehrere Stunden stehen gelassen; durch No. 2 wird während dieser Zeit ein Luftstrom geleitet. Darauf fügt man zu den Flüssigkeiten 2 g gut getrocknetes Fibrin (dasselbe enthält 38.9 pCt. feste Stoffe auf 100 ccm) und bringt sie darauf in den Wärmofen gleichzeitig mit zwei anderen, folgendermaassen chargirten Gefässen: Das erste (No. 4) enthält 100 ccm der Lösung A, 100 ccm destillirtes Wasser, 12 Tropfen rauchender Salzsäure und 2 g gut getrocknetes Fibrin. Das andere Gefäss (No. 5) enthält destillirtes Wasser, darauf dieselbe Menge Wasserstoffhyperoxyd, wie No. 1, 200 ccm, 12 Tropfen rauchender Salzsäure und 2 g getrocknetes Fibrin. Diese Mischung hat den Zweck, Rechenschaft zu geben über die Rolle, welche bei der Auflösung des Fibrins der eigenen Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds zufällt. Man bemerkt, dass die Auflösung des Fibrins sich mit merklich gleicher Geschwindigkeit in den vier ersten Flüssigkeiten vollzieht; in der fünften ist sie fast gleich Null. Wenn man aber die Flüssigkeiten neutralisirt, so beobachtet man eine merkliche Verschiedenheit in der Menge des niedergeschlagenen Syntonins, und folglich auch in der Menge der gebildeten Peptone. In dem Probegefäss (No. 4) ist alles Fibrin peptonisirt, in dem, welches das Wasserstoffhyperoxyd enthält (No. 1), befindet sich nur etwa die Hälfte; die Gefässe 3 und 4 enthalten eine Menge Syntonin, welche fast gleich ist der 2 g Fibrin entsprechenden Quantität; Peptonisation ist also hier fast gar nicht erfolgt. Der Niederschlag im Gefäss 5 ist kaum sichtbar; das Fibrin ist also nicht merklich umgewandelt worden.

Die folgende Tabelle giebt Rechenschaft über die durch Bestimmung des gefällten Syntonins erhaltenen Zahlen.

---

[1]) Diese Lösung wird folgendermaassen bereitet: Man löst unter Abkühlung Baryumhyperoxyd in mässig concentrirter Salzsäure, filtrirt, fügt gelöstes Barythydrat hinzu bis zur schwach alkalischen Reaction und filtrirt schnell, um die gleich anfangs sich niederschlagenden Oxyde von Eisen und Aluminium zu entfernen. Darauf fügt man zu der filtrirten Flüssigkeit einen Ueberschuss von gelöstem Barythydrat. Der Niederschlag von Baryumhyperoxyd, welcher sich bildet, wird auf einem Filter gesammelt und in verdünnter Schwefelsäure vertheilt. Dann filtrirt man, fällt die überschüssige Schwefelsäure durch Hinzufügen von genau der nöthigen Menge Barythydrat und filtrirt wieder.

No. des Versuches		Einwirkung von H_2O_2	Einwirkung von Sauerstoff in Lösung	Bei Abwesenheit von Sauerstoff	Probe	H_2O_2 ohne Pepsin
I	Syntonin	0.435	0.735	0.774	0.000	Spuren
	Peptonisirtes Fibrin	0.90	0.12	0.02	2	0.000
II	Syntonin	0.272	0.684	0.687	0.000	Spuren
	Peptonisirtes Fibrin	1.30	0.25	0.24	2	0.000
III	Syntonin	0.384	0.654	0.736	0.000	Spuren
	Peptonisirtes Fibrin	1.01	0.33	0.12	2	0.000

Diese Versuche zeigen, dass das durch Einwirkung von Natriumcarbonat inactivirte Pepsin unter dem Einfluss von Wasserstoffhyperoxyd seine Activität wiedergewinnt; der gelöste Sauerstoff ist ungenügend, um diese Wirkung hervorzubringen.

Ausserdem hat eine gewisse Menge des Pepsins eine zu weitgehende Veränderung erfahren und ist nicht mehr fähig, durch Wasserstoffhyperoxyd regenerirt zu werden. Das rührt wahrscheinlich davon her, dass die Einwirkung des Natriumcarbonates eine zu energische oder zu lange andauernde gewesen ist. Wie dem auch sei, so scheinen mir diese Resultate genügend, um daraus zu schliessen, dass die Activität des Pepsins in Beziehung steht zu dem Sauerstoff, welcher in seinem Molekül existirt.

Wenn wir hiermit die andere Thatsache vergleichen, dass das Wasserstoffhyperoxyd, wenn es im Entstehungsmoment auf Albumin einwirkt, dieses ebenso verändert wie Pepsin, so ist man berechtigt, im Molekül dieses Fermentes die Existenz einer Gruppe —O—O— anzunehmen, und man wird daher seine Zusammensetzung durch die Formeln darstellen können:

$$P—O—O—H \text{ oder } P—O—O—P.$$

Dies zugegeben, wollen wir die Gleichung wieder aufnehmen, welche die Reaction von Wasserstoffhyperoxyd auf Albumin, oder besser auf durch Säure modificirtes Albumin, auf Syntonin ausdrückt:

$$\begin{array}{c} H—O \\ | \\ H—O \end{array} + \begin{array}{c} S \\ \\ S \end{array}\!\!>\!O = \frac{S—OH}{S—OH} + O.$$

Peptone

$$H—O—O—H + O = H_2O + O_2,\text{[1]}$$

[1] Siehe meine erste Arbeit l. c.

und ersetzen wir in dieser Gleichung H_2O_2 durch P---O---O---H oder durch P---O---O---P, so erhalten wir:

$$\begin{array}{l} P\text{---}O \\ \;\;\;\;\;\;\vdots \\ H\text{---}O \end{array} + \begin{array}{l} S\diagdown \\ \;\;\;\;\;\;\;\rangle O \\ S\diagup \end{array} = \frac{P\text{---}O\text{---}S \text{ Syntonipepsin}}{H\text{---}O\text{---}S \text{ Pepton}} + O$$

oder:

$$\begin{array}{l} P\text{---}O \\ \;\;\;\;\;\;\vdots \\ P\text{---}O \end{array} + \begin{array}{l} S\diagdown \\ \;\;\;\;\;\;\;\rangle O \\ S\diagup \end{array} = \underset{\text{Syntonipepsin}}{\frac{P\text{---}O\text{---}S}{P\text{---}O\text{---}S}} + O.$$

Welche von diesen Formeln man auch annehme, so sieht man, dass sich nach der Theorie ein Körper bilden muss, welchen ich Syntonipepsin nenne, und der ein Proteïnradical verbunden mit einem Pepsinradical enthält.

Bildet sich in der That eine Verbindung dieser Art? Das ist die zu entscheidende Frage. Zunächst wollen wir bemerken, dass die Versuche von Wittich die Existenz einer solchen Verbindung sehr wahrscheinlich machen. Man liest in der That auf Seite 87, 2. Theil, Band V der Physiologie von Hermann: »Wittich hat in einen energisch wirkenden, neutralen Glycerinauszug ausgewaschenes Fibrin gelegt, nach 24 Stunden abgegossen, von neuem Fibrin hineingelegt und so fort. Nach Verlauf dieser Zeit hatte das Glycerin seine peptische Wirksamkeit vollständig verloren, während das Fibrin nach sorgfältigem Auswaschen in 0.2 procentige Säure gelegt in einer halben Stunde verdaut war. Ganz ähnlich verhält sich eine wirkliche Verdauungsprobe; setzt man ihr so lange Fibrin zu, bis erhebliche Mengen nicht mehr gelöst werden, also die Verdauung stockt, filtrirt das Fibrin ab und wäscht es aus, so zeigt es dann, in verdünnte Säure gelegt, meist sehr schnelle Verdauung«.

Ich habe übrigens den Beweis für die Existenz dieser Verbindung durch folgenden Versuch erhalten:

Man fügt zu einer Pepsinlösung, die mit 0.2 procentiger Salzsäure angesäuert ist, Fibrin in successiven Portionen, bis die letzten sich selbst nach 24 stündigem Stehen im Wärmofen nicht mehr lösen wollen. Der Ueberschuss an Fibrin muss so gering als möglich sein. Man filtrirt, die filtrirte Flüssigkeit ist trübe und bietet den Anblick einer mit Mikroben gefüllten Züchtungsflüssigkeit; wenn man sie mit ihrem Volum Säure von 0.2 pCt. versetzt, so verdaut sie wieder Fibrin, wenn man sie aber durch Saugen durch eine poröse Thonplatte filtrirt, so verdaut das vollkommen klare Filtrat nicht mehr Fibrin, wenn man es mit seinem Volum 0.2 procentiger Säure verdünnt. Weiter wird der auf der Thonplatte zurückgebliebene, unlösliche Rückstand mit destillirtem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure ge-

trocknet. Er giebt an Glycerin keinen mit digestiven Eigenschaften begabten Theil ab. Wenn man ihn mit Wasser digerirt, das mit 0.2procentiger Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, so giebt er eine Lösung, welche klar durch Porcellan geht, Fibrin löst und andererseits die Biuretreaction zeigt.

Es folgt daraus, dass wenn die Peptonisation in Folge eines Ueberschusses von Fibrin aufhört, das Pepsin vollständig niedergeschlagen ist in Form eines Körpers, welcher unlöslich in Glycerin, aber durch die Einwirkung von angesäuertem Wasser in Peptone und Pepsin spaltbar ist. Es ist dies die Verbindung, welche mit der Formel S---O---P der vorhergehenden Gleichungen übereinstimmt. Ich betrachte sie als identisch mit den Magenmikrozymen von Béchamp [1]) ebenso wie mit dem unlöslichen Pepsin von Gautier; [2]) vielleicht existirt sie in den Hauptzellen des Magenschleimes und bildet dann die Substanz, welcher Ebstein und Grützner [3]) den Namen Pepsinogen gegeben haben. Wir können nun die obigen Gleichungen folgendermaassen fortsetzen:

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{c} P\text{---}O \\ \vdots \\ H\text{---}O \end{array} + \begin{array}{c} S \diagdown \\ \quad O \\ S \diagup \end{array} = \frac{P\text{---}O\text{---}S}{H\text{---}O\text{---}S} + O$$

$$\underset{}{P\text{---}O\text{---}S} + HCl + H_2O = \underset{\text{Pepton}}{H\text{---}O\text{---}S} + HCl + \underset{\text{Zymogen}}{P\text{---}O\text{---}H}$$

$$\underset{\text{Zymogen}}{P\text{---}O\text{---}H} + O = \underset{\text{Pepsin}}{P\text{---}O\text{---}O\text{---}H}$$

oder:

$$\text{(II)}\quad \begin{array}{c} P\text{---}O \\ \vdots \\ P\text{---}O \end{array} + \begin{array}{c} S \diagdown \\ \quad O \\ S \diagup \end{array} = \frac{P\text{---}O\text{---}S}{P\text{---}O\text{---}S} + O$$

$$\frac{P\text{---}O\text{---}S}{P\text{---}O\text{---}S} + \begin{array}{c} HCl \\ \\ HCl \end{array} + H_2O = \frac{H\text{---}O\text{---}S}{H\text{---}O\text{---}S} + 2HCl + \begin{array}{c} P \diagdown \\ \quad O \\ P \diagup \end{array}$$

$$\underset{\text{Zymogen}}{\begin{array}{c} P \diagdown \\ \quad O \\ P \diagup \end{array}} + O = \underset{\text{Pepsin}}{\begin{array}{c} P\text{---}O \\ \vdots \\ P\text{---}O \end{array}}$$

Diese Gleichungen befinden sich, wie man sieht, in Uebereinstimmung mit den Thatsachen; sie sind die in Formeln übertragenen, hauptsächlichsten Vorgänge, welche man bei der Verdauung beobachtet. Man könnte ihnen vorwerfen, sie trügen der Bildung

---

[1]) Comptes rendus B. 94, 582—585 und 873.

[2]) Comptes rendus B. 94, 652—655 und 1192—1195.

[3]) l. c.

von Zwischenproducten zwischen dem Syntonin und den Peptonen (den Propeptonen) nicht Rechnung. Diese aber sind gleichfalls Producte der Hydratation des Albumins in der Art, dass derselbe Process zu ihrer Bildung dienen und dann ihre Umwandlung in Peptone bewirken kann.

Diese Theorie trägt nicht nur der Rolle der Säure, sondern auch der des Pepsins Rechnung; sie erklärt, wie eine minimale Menge des Fermentes genügen kann, um ungeheure Mengen von Fibrin zu verdauen; theoretisch ist diese Verdauung sogar unbegrenzt, in der Praxis hat sie eine Grenze, welche erreicht wird, wenn die Flüssigkeit einen gewissen Grad der Concentration erreicht hat. Verdünnt man von neuem mit angesäuertem Wasser, so beginnt die Verdauung wieder.

Man muss sich hier fragen, warum die Concentration der Flüssigkeiten die Verdauung zum Stillstande bringt.

Wir haben früher gesehen, dass bei diesem Zustande der Concentration alles Pepsin in Form von Syntonipepsin niedergeschlagen wird. Die Frage verwandelt sich also in die, warum dieses Syntonipepsin nicht mehr durch die verdünnte Säure angegriffen wird. Beim ersten Anblick könnte man glauben, dass die Säure sich mit den gebildeten Peptonen verbinde und in Folge dessen nicht mehr reagiren könne. Man erkennt leicht, dass das nicht der Fall ist, wenn man der Mischung einige Tropfen concentrirter Salzsäure zusetzt; wenn die Voraussetzung richtig wäre, so müsste die Verdauung nun wieder beginnen; es verhält sich aber nicht so.

Ebenso könnte man glauben, die Concentration der Flüssigkeit sei so stark, dass dieselbe nicht mehr fähig sei, neue Mengen von Peptonen aufzulösen. Es ist aber leicht experimentell nachzuweisen, dass das nicht der Fall ist. Zu dem Zwecke setzt man zu künstlichem Magensaft, der auf einer Temperatur von 40° C. erhalten wird, Fibrin in Portionen, welche nöthig sind, damit die zuletzt zugefügten Antheile sich nicht mehr lösen. Man filtrirt und bestimmt die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen festen Stoffe; dieselbe beträgt 3.299 g auf 100 ccm.

Weiter theilt man den Rest der filtrirten Flüssigkeit in zwei Theile; den einen lässt man im Vacuum verdunsten und trocknet den Rückstand über Schwefelsäure; darauf wird der andere Theil mit diesem Rückstande gemischt, umgerührt und die Flüssigkeit während etwa einer halben Stunde sich selbst überlassen. Dann filtrirt man von neuem und bestimmt die festen Stoffe; dieselben erreichen eine Gesammthöhe von 5.02 g auf 100 ccm. Es hat also eine Vermehrung um 52 pCt. stattgefunden.

Der Grund des Stillstandes der Peptonisation muss also wo anders gesucht werden. Man findet ihn bei der Anwendung eines allgemeinen

Gesetzes der Chemie: Die Concentration mässigt, ja vernichtet selbst die Affinität; sie hebt die Wirkungen derselben auf.

Ein Beispiel hierfür giebt die Reaction von verdünnter Schwefelsäure auf Zink. Alle Chemiker wissen aus eigener Beobachtung, dass bei dieser Reaction die Wasserstoffentwickelung sich mehr und mehr verringert und nach Ablauf einer gewissen Zeit ganz aufhört. Die saure Flüssigkeit greift das Zink nicht mehr an; wirft man aber in dieselbe eine Zinkstange, auf welcher man eine sehr dünne Schicht von reducirtem Kupfer niedergeschlagen hat, so wird dieselbe sofort angegriffen und es entweicht Wasserstoff. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Flüssigkeit das Zink nicht mehr löste, nicht etwa weil sie zu arm an Säure geworden war oder die Zinksulfatlösung das Maximum ihrer Concentration erreicht hatte, sondern weil die Kraft der Affinität der Säure zum Zink aufgewogen wurde durch den Zustand der Concentration. Die Anwesenheit eines kleinen, galvanischen Metallpaares (reducirtes Kupfer auf Zink) erhöht die Affinität, dieselbe trägt in dem Kampfe den Sieg davon und zeigt von neuem ihre Wirkungen. In dem Falle, der uns beschäftigt, wird die Affinität der Säure zum Syntonipepsin gleichfalls aufgewogen durch den Concentrationszustand der Flüssigkeiten.

Man kann also die Erscheinungen bei der peptischen Verdauung, wie folgt, zusammenfassen, indem man als Beispiel die Verdauung des Fibrins nimmt.

Zunächst werden physikalische Modificationen hervorgerufen, welche die Umwandlung des Fibrins in eine isomere, lösliche, leicht angreifbare Verbindung zur Folge haben.

Diese physikalischen Modificationen sind:

Quellen des Fibrins unter dem Einfluss der Säure; darauf Niederschlagen des Pepsins auf dem gequollenen Fibrin; dieses färbt sich durch Pepsin ebenso, wie es sich durch Carmin färbt (Versuche von Wittich[1]) und von Wurtz[2]); darauf Umwandlung in einen isomeren Körper, das Syntonin.

In diesem Augenblick treten die chemischen Modificationen ein:

1. Reaction des Pepsins auf das Syntonin; Verdoppelung des Syntoninmoleküls unter Bildung entweder zweier Moleküle Syntonipepsin oder eines Moleküls dieser Verbindung und eines Moleküls Pepton.

2. Einwirkung der verdünnten Säure auf das Syntonipepsin; Bildung eines Moleküls Pepton und eines Moleküls Zymogen.

---

[1]) l. c.

[2]) Dictionnaire de Wurtz, supplement, article pepsine.

3. Das Zymogen fixirt das Atom Sauerstoff, welches bei der ersten Reaction frei geworden ist und bildet wieder Pepsin.

Dieses letztere ist dann im Stande, einen neuen Kreislauf von Umwandlungen zu beginnen und so fort.

Lüttich, Juli 1885.

---

397. C. L. Reimer und W. Will: Ueber das Fett der Früchte von Myristica surinamensis.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXXVIII.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juli von W. Will.]

Unter dem Namen »Oelnüsse« wurden vor Kurzem die Früchte einer bisher noch wenig bekannten Myristicacee nach Deutschland importirt. Durch Zufall in den Besitz einiger Kilogramme dieser Nüsse gelangt, haben wir das in ihnen enthaltene Fett einer näheren Untersuchung unterworfen und theilen im Folgenden die Resultate derselben mit.

Die Früchte stammen nach einer Mittheilung von Dr. Oliver, Professor der Botanik an der Universität London, von Myristica surinamensis Roland, als deren Vaterland die Insel Cariba in Surinam angegeben wird. Dieselben haben die Grösse und Form einer Kirsche, besitzen eine dunkelgraue, gerippte, sehr zerbrechliche Schale, welche einen hellbräunlichen, harten Kern umschliesst. Durchschnitten zeigt dieser Kern ein weiss und braun marmorirtes Fruchtfleisch. Der Geschmack der Früchte ist eigenthümlich, etwas an den von Cocosnussöl erinnernd, der Geruch ist schwach aromatisch.

Behufs Isolirung des Fettes wurden die Nüsse zunächst von den Schalen befreit, welche letztere fast gar keine ätherlösliche Substanzen enthalten. Das Gewicht der Schalen beträgt ca. 16 pCt. des Gesammtgewichts der Nüsse. Die entschälten Nüsse wurden in grobe Stücke zerstossen und dann zwischen den Walzen einer Droguenmühle fein gemahlen. Das erhaltene Mehl wurde in einem Extractionsapparat in bekannter Weise mit siedendem Aether behandelt, wobei 73 pCt. desselben in Lösung gingen. Petroleumäther ist zur Extraction weniger geeignet, da er das Fett verhältnissmässig langsam löst. Der Rückstand der Extraction bildet eine sehr leichte, röthlichweisse Masse, die bisher noch nicht näher untersucht wurde.

Eigenschaften des rohen Fettes.

Das vom Aether befreite Fett ist von hellbraungelber Farbe, besitzt eine krystallinische Structur und schmilzt bei 45° C. Es ist im Vergleich zu anderen Fetten sehr hart und spröde und fühlt sich nur wenig fettig an. Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. In heissem Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht und vollständig löslich, in Petroleumäther und heissem Alkohol dagegen nur unvollkommen.

Bei der Digestion mit letzteren Lösungsmitteln bleibt eine gelbliche, durchscheinende, kautschukartige Masse zurück, welche keine Spur von krystallinischer Structur zeigt und beim Kochen mit kaustischen Alkalien nicht in Lösung geht. Erwärmt man das rohe Fett mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumcarbonat, so färbt sich letztere alsbald rothbraun und giebt, mit Salzsäure angesäuert, einen reichlichen, flockigen Niederschlag. Das rohe Fett enthält also neben der eigentlichen Fettsubstanz harzige Beimengungen und freie Säuren. Um die Menge dieser Beimengungen zu bestimmen, wurde eine gewogene Quantität des Fettes mit Petroleumäther erschöpft und der hierbei bleibende Rückstand zurückgewogen. Derselbe betrug 6.6 pCt. des Rohfettes. Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit abgelassen, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher 6.5 pCt. des Rohfetts ausmachte. 100 Theile Rohfett enthalten also ca. 87 Theile reines Fett.

Sehr charakteristisch für das Fett der Oelnüsse ist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher es sich mit prachtvoll fuchsinrother Farbe löst. Lässt man die Lösung einige Stunden stehen, so entfärbt sie sich allmählich und schliesslich hinterbleibt eine wasserhelle Flüssigkeit, in welcher eine geringe Menge brauner Flocken schwimmt. Mit concentrirter Chlorzinklösung oder Salpetersäure zeigt das Fett keine Farbenerscheinungen.

Untersuchung des gereinigten Fettes.

Das von Harz und freien Säuren befreite Fett ist von heller, graugelber Farbe und noch härter als das rohe Fett. Es schmilzt bei 47° C. Durch Umkrystallisiren desselben aus Aether wurden schneeweisse, büschelförmig gruppirte, schwach glänzende Nadeln erhalten, welche bei 55° schmolzen und bei fernerem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Dieselben lösen sich in heissem Alkohol ziemlich reichlich, dagegen fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Bei der Elementaranalyse gaben sie folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{45}H_{86}O_6$
C	74.81	74.60	74.65	74.79 pCt.
H	12.08	12.00	12.06	11.91 »

Diese Zahlen passen zu der Formel des Trimyristins, auch die Löslichkeitsverhältnisse unseres Körpers stimmen mit denen des Trimyristins überein. Das Trimyristin wurde 1841 von Playfair[1]) in den Muscatnüssen aufgefunden, welcher den Schmelzpunkt zu 31° angab. Neuerdings hat Masino[2]) gefunden, dass reines Myristin bei 55° schmilzt, welche Angabe wir bestätigen können. Indess haben wir beobachtet, dass das reine Myristin, ähnlich wie nach Maskelyne das Tripalmitin[3]) und nach Heintz das Tristearin[4]) in zwei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt auftreten kann. Erhitzt man das aus Aether krystallisirte Trimyristin in einem unten geschlossenen Capillarrohr, so schmilzt dasselbe bei 55°. Nimmt man nun sofort die Flamme weg und lässt erkalten, so erstarrt die Substanz deutlich krystallinisch und schmilzt bei abermaligem Erhitzen wiederum bei 55°. Erhitzt man dagegen das geschmolzene Myristin auf 57—58° und lässt dann erkalten, so bildet es nach dem Erstarren eine durchscheinende, porzellanartige Masse, welche bereits bei 49° wieder schmilzt. Erhält man die Temperatur der letzteren Modification aber ca. ½ Minute auf 50°, so wird sie wieder fest und krystallinisch und zeigt den Schmelzpunkt der ersten Modification, d. h. 55°. Die Ueberführung der beiden Modificationen ineinander kann beliebig oft wiederholt werden. Uebrigens zeigt nur das vollkommen reine Myristin diese wechselnden Schmelzpunktverhältnisse, ein nur wenig verunreinigtes Myristin schmilzt stets bei 49° oder etwas niedriger.

Zur weiteren Identificirung wurde das Myristin mit alkoholischem Kali verseift. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure war in Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 53—54°. Krafft[5]) giebt den Schmelzpunkt der Myristinsäure zu 53.51° an. Bei der Analyse der Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$
C	73.85	73.68 pCt.
H	12.49	12.28 »

Die Leichtigkeit, mit der man aus dem Fett der Oelnüsse reines Myristin erhält, beweist, dass dieses Glycerid jedenfalls den Haupt-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 37, 153.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 173.

[3]) Jahresber. 1855, 519.

[4]) Jahresber. 1854, 447.

[5]) Diese Berichte XII, 1669.

bestandtheil des Fettes bildet. Um auf die Anwesenheit etwaiger anderer Glyceride zu prüfen, wurde eine Quantität des Rohfettes zunächst durch Kochen mit Sodalösung entsäuert und darauf mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die Lösung filtrirt, wobei auf dem Filter eine braune Salzmasse verblieb, welche in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich war. Dieser Rückstand, dessen Quantität nur gering ist, besteht aus Alkalisalzen einer amorphen Säure, welche durch Uebergiessen der Salzmasse mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt sie als eine zusammenhängende, kautschukähnliche Masse von gelbbrauner Farbe, löslich in Aether, Benzol und Chloroform, dagegen unlöslich in Alkohol und Petroleumäther. Diese Säure ist anscheinend identisch mit dem Product, welches beim Auflösen des Rohfetts in Petroleumäther oder Alkohol zurückbleibt. Sie ist ungemein schwer verbrennlich und gehört daher jedenfalls nicht zur Klasse der Fettsäuren. Da es uns nicht gelang, sie in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen, haben wir auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirte Lösung wurde durch Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in Alkohol gelöst und, nach Neutralisation der Lösung mit Ammoniak, fractionirt durch Magnesiumacetat gefällt.

Die erhaltenen drei Fractionen des Magnesiumniederschlags wurden, jede für sich, mit Salzsäure zersetzt. Die aus den ersten beiden Fractionen abgeschiedenen Fettsäuren schmolzen bei 51—52^0, die aus der dritten bei 48^0 Durch einmaliges Umkrystalliren aus Alkohol wurde indess aus allen drei Säureportionen reine Myristinsäure vom Schmelzpunkt 53—54^0 gewonnen. Hiernach enthalten die Oelnüsse neben Myristin keine irgend erheblichen Mengen anderer Glyceride. Der zu niedrige Schmelzpunkt der aus den Magnesiumsalzen abgeschiedenen Säuren rührt allem Anschein nach nicht von der Anwesenheit anderer Fettsäuren, sondern von einem ganz verschiedenen Körper her. Die drei erwähnten Säureportionen gaben nämlich vor dem Umkrystallisiren sämmtlich mit Schwefelsäure die bereits erwähnte fuchsinrothe Färbung, und zwar die letzte in besonders starkem Grade. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten sie diese Reaction nicht mehr.

Untersuchung der freien Säuren.

Es blieben nun noch die freien Säuren des Rohfettes zu untersuchen. Zur Gewinnung derselben digerirt man das geschmolzene Fett mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat, lässt erkalten, giesst die Lösung durch ein Filter ab und behandelt das zurückbleibende Fett wiederholt mit grösseren Mengen heissen Wassers, bis

nichts mehr in Lösung geht. Beim Ansäuern der vereinigten alkalischen Lösungen fällt ein flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Trocknen sich zu einer harzartigen, schmierigen Masse zusammenballt. Er besteht grossentheils aus amorphen Substanzen und Myristin, enthält aber auch eine krystallisirbare Säure, welche auf folgende Weise isolirt werden kann. Man löst das Säuregemisch in Kaliumcarbonatlösung, neutralisirt genau mit Salzsäure und fällt mit Magnesiumsulfat. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Es hinterbleibt ein beträchtlicher amorpher Rückstand, während beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich farblose Nadeln ausscheiden. Dieselben erwiesen sich frei von Magnesium und wurden durch ihren Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Aether, Schwerlöslichkeit in Alkohol etc. als Myristin erkannt. Das Myristin scheint sich also in einer alkalischen Seifenlösung in nicht unbedeutender Menge klar aufzulösen. Aus der von dem Myristin abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit schieden sich beim Verdunsten krystallinische Krusten eines Magnesiumsalzes ab. Dieses Magnesiumsalz wurde durch Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure war in Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in sternförmig gruppirten Nadeln vom Aussehen der Myristinsäure. Nach zweimaliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 53—54°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	75.18	73.68 pCt.
H	12.13	12.28 »

Die Darstellung der Säure in vollkommener Reinheit war wegen ihrer geringen Menge nicht möglich, es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe im Wesentlichen Myristinsäure war.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher das myristinsaure Magnesium auskrystallisirt ist, hinterlässt beim weiteren Verdunsten ein braunes Oel, welches specifisch schwerer als Wasser ist und die mehrfach erwähnte rothe Färbung mit Schwefelsäure in stärkstem Masse zeigt. Unsere Bemühungen, daraus ein zur Analyse geeignetes Produkt zu gewinnen, sind leider bisher erfolglos geblieben. Wir hoffen die Natur dieser Substanz aufklären zu können, wenn uns grössere Mengen des Rohmaterials zu Gebote stehen, was augenblicklich nicht der Fall ist.

Als wesentliche Bestandtheile des Fetts von Myristica sind demnach zu betrachten Myristin, Myristinsäure und verschiedene amorphe Substanzen. In Folge der Abwesenheit anderer Glyceride bildet dieses Fett ohne Zweifel das beste Material zur Gewinnung grösserer Mengen von Myristin resp. Myristinsäure in reinem Zustande. Man erhält durch Verseifung des zuvor mit Kaliumcarbonat extrahirten

Fettes und Ansäuern der filtrirten Lösung eine nahezu reine Myristinsäure, welche zur Darstellung von Derivaten dieser Säure ohne weitere Reinigung geeignet ist.

Derivate der Myristinsäure.

Das vorliegende Material wurde benutzt, um die Myristinsäure durch Darstellung einiger derselben etwas näher zu charakterisiren.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung wurde der schon von Playfair[1]) beschriebene Aethyläther dargestellt.

Es ist eine wasserklare, leicht bewegliche, bei etwa 295° siedende, in einer Mischung von Eis und Kochsalz krystallinisch erstarrende Substanz von ätherischem Geruch.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$
C	74.86	75.00 pCt.
H	12.81	12.50 »

Wird dieser Aether mit höchst concentrirtem wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 230° 5—6 Stunden erhitzt, so erstarrt der Röhreninhalt zu einer blättrigen Krystallmasse, welche mit Aether ausgekocht wurde. Beim Erkalten des Aethers scheidet sich das Amid (etwa 50 pCt. des angewandten Aethers) in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe ist von Masino durch Erhitzen von Trimyristin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt worden. Es schmilzt bei 102°. Ist leicht in Alkohol, viel schwerer in Aether löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_{27}ONH_2$	Gefunden
C	74.01	73.82 pCt.
H	12.77	12.94 »

Gute Ausbeute an Amid (ebenfalls etwa 50 pCt.) erhält man auch durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der Säure mit einer kleinen Menge überschüssigen concentrirten wässrigen Ammoniaks auf 230° im zugeschmolzenen Rohr. Erwärmt man das Amid mit bromirter Kalilauge nach der Vorschrift von Hofmann, so geht dasselbe fast vollständig in einen gemischten Harnstoff über von der Zusammensetzung $CO<\begin{matrix}NH\,C_{13}H_{27}\\NH\,C_{14}H_{27}O\end{matrix}$, eine aus heisser alkoholischer Lösung schön krystallisirende Substanz, Schmelzpunkt 103°. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

---

[1]) l. c.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.32 pCt.
H	12.39	12.66 »

Diese Verbindung liefert beim Schmelzen mit Aetzkali leicht und in guter Ausbeute das Amin der nächst niederen Reihe. Das vorliegende Material gestattet so durch Abbau nach der Hofmann-schen Methode die Lücken auszufüllen, welche unsere Kenntniss der Derivate der Säuren der 14., 13. und 12. Reihe noch zeigt. Hr. stud. Lutz hat auf unsere Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt, und wird nächstens Näheres über die Resultate seiner Versuche berichten.

---

398. Lothar Meyer: Ueber Chlor- und Bromüberträger.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine kurze Notiz des Herrn C. Willgerodt im Journ. f. prakt. Chem. N. F. 31, 539 veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich die auf meine Anregung früher von B. Aronheim[1]) und kürzlich von A. Page[2]) unternommenen Untersuchungen über Chlorübertragung seither habe fortsetzen lassen, und dass in diesen Tagen eine ausführliche diesen Gegenstand behandelnde Arbeit von Stud. Ad. Scheufelen zum Abschluss gebracht worden ist.

Nachdem die systematisch angestellten vergleichenden Versuche von Page gezeigt hatten, dass von allen bisher versuchten Chlorüberträgern in der Regel das Eisenchlorid am meisten zu empfehlen sei, lag es nahe, das Eisenbromid auf seine bromirende Wirkung zu untersuchen. Herr Scheufelen hat diese bisher nur ungenügend bekannte Verbindung dargestellt und ihre Eigenschaften erforscht. Sie erwies sich als ein vorzüglicher Bromüberträger. Ebenso gut wirkt aber das viel leichter zu handhabende Bromür. Da jedoch der durch die Bromirung entstehende Bromwasserstoff oft secundäre Wirkungen hervorruft, besonders Nitroverbindungen zu Amiden reducirt, so wurde auch das Eisenchlorid auf seine etwaige bromirende Wirkung untersucht. Das Ergebniss war ein überraschend gutes. Das Eisenchlorid bewirkt ebenso gut die Bromirung der organischen

[1]) Diese Berichte VIIIb, 1400 und 1401, IXb, 1788 und 1789.

[2]) Inaug.-Diss. Tübingen, 1884, und Lieb. Ann. 225, 196.

Substanz und verwandelt sich zugleich selbst in Bromid, während Chlorwasserstoff entweicht, so dass die störende Wirkung des Bromwasserstoffes vermieden wird. Diese Wahrnehmung zeigt u. a., dass die Chlorübertragung keine einfache s. g. Contactwirkung ist, vielmehr das Halogen des Ueberträgers sich an der Umsetzung betheiligt.

Bezüglich der Einzelheiten dieser Versuche verweise ich auf die demnächst zu veröffentlichende Arbeit des Herrn Scheufelen, die noch einige andere bemerkenswerthe Ergebnisse geliefert hat.

Indem ich hier diese vorläufige Mittheilung mache, bemerke ich ausdrücklich, dass ich durch dieselbe keinen Fachgenossen hindern möchte, seine Kräfte der weiteren Ausbildung dieser Methoden zu widmen. Ich wünsche nur die bereits vollendete Arbeit meines Schülers, von der eine vorläufige Notiz zu geben wir bisher nicht nöthig erachteten, vor dem Scheine zu bewahren, als stände sie auf den Schultern jener vorläufigen Mittheilung einer nach Angabe des Autors noch unvollendeten Untersuchung.

Tübingen, 18. Juli 1885.

399. K. Kreckeler und B. Tollens: Ueber γ-Methylhydroxyglutarsäure aus Lävulinsäure und die entsprechende Lactonsäure.

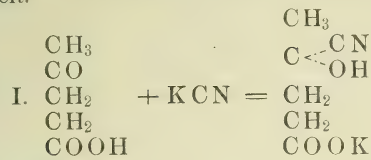
(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Interesse musste es sein, zu suchen, von der Lävulinsäure, welche aus Kohlenhydraten unter Abspaltung von Kohlenstoff entsteht, durch Anlagerung von Kohlenstoff wieder in die Reihe mit 6 Atomen Kohlenstoff zurückzugelangen.

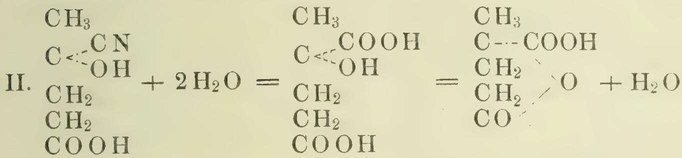
Hierzu bot sich die Methode der Anlagerung von Blausäure an das Ketoncarbonyl der Lävulinsäure. Es ist uns gelungen, durch wiederholte Digestion — zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und gegen Ende der Reaction bei 80—100^0 — von Lävulinsäure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge reinen Cyankaliums vermuthlich die Cyanhydroxyverbindung und aus dieser durch Zusatz von Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und durch Erwärmen mit Salzsäure die entsprechende Carboxylverbindung zu gewinnen.

Die Carboxylverbindung ist eine zweibasische Hydroxysäure $C_6H_{10}O_5$, welche jedoch, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, wenig-

stens zum grössten Theil sich in die entsprechende Lactonsäure, $C_6H_8O_4$, umwandelt.



Lävulinsäure



$C_6H_{10}O_5$ $C_6H_8O_4$

Bis jetzt sind das Baryumsalz, $C_6H_8O_5 . Ba + 4H_2O$, welches bei 100° 3½, bei 140—150° 4 Moleküle Wasser verliert, und die freie Lactonsäure, $C_6H_8O_4$, untersucht und analysirt worden; ersteres krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in mikroskopischen Nadeln, letztere bildet zerfliessliche Prismen, welche in Aether leicht löslich sind und bei 69—70° schmelzen.

Durch Titriren mit Natronlauge haben wir constatirt, dass diese Säure in der Kälte 1 Atom Natrium, in der Hitze 2 Atome Natrium zur Neutralisation erfordert, wie es die Umwandlung in das Natriumsalz der entsprechenden zweibasischen Säure $C_6H_{10}O_5$ voraussetzt. Sie wirkt, obgleich asymmetrischer Kohlenstoff vorhanden ist, in circa 14 procentiger Lösung nicht auf die Ebene des polarisirten Lichtes drehend ein.

Die Säuren $C_6H_{10}O_5$ und $C_6H_8O_4$ sind jedenfalls identisch mit den von Fittig und Bredt[1]) aus Isocaprolacton erhaltenen Säuren gleicher Formeln und gleicher Eigenschaften, welche von jenen Forschern als Methyloxyglutarsäure und deren Lactonsäure beschrieben sind, so schmilzt nach Bredt die Lactonsäure bei 68—70°. Zur Unterscheidung von anderen Säuren dieser Zusammensetzung möchten wir die obige Säure als γ-Methylhydroxyglutarsäure bezeichnen.

Unter den isomeren Säuren $C_6H_8O_4$ heben wir die von Kiliani[2]) aus dem Saccharon durch gelinde Reduction mit Jodwasserstoff hergestellte heraus, weil man der Constitution des Saccharins nach Identität mit der oben beschriebenen vermuthen könnte. Dieselbe ist jedoch verschieden von unserer Säure, da sie nach Kiliani schon in der Kälte 2 Atome Natrium aufnimmt, also keine Lactonsäure sein

[1]) Ann. Chem. 208, 63; diese Berichte XIV, 1781.
[2]) Ann. Chem. 218, 368.

kann, und da sie ferner bei 139° schmilzt und ungesättigter Natur ist. Ebenso wenig ist die obige Säure identisch mit der Methylglutaconsäure von Conrad und Guthzeit[1]), welche bei 137° schmilzt und wohl identisch mit Kiliani's Säure ist.

Wir sind mit Fortsetzung der obigen Arbeit beschäftigt.

Im Anschluss an diese Mittheilung möchten wir berichten, dass wir das Strontium-, Baryum-, Mangan- und Quecksilberoxydsalz der Lävulinsäure in krystallisirter Form erhalten haben; das erstgenannte Salz krystallisirt leicht, die übrigen nur mit Schwierigkeit bei langem Stehen der syrup- oder gummiartigen Lösungen. Das Magnesiumsalz haben wir bis jetzt nur zu anfangender Krystallisation gebracht.

Göttingen, 10. Juli 1885.

400. R. Michael: Neue Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigäther, Aldehyden und Ammoniak.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, dass sich Pyridinderivate bilden durch Einwirkung von 1 Molekül Ammoniak auf 2 Moleküle Acetessigäther und 1 Molekül eines Aldehyds (z. B. Acetaldehyd) im Sinne der Gleichung:

$$H_3N + 2C_6H_{10}O_3 + C_2H_4O = 3H_2O + C_5NH_2(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2.$$

Es resultirt eine Hydroverbindung, die erst nach Verlust von 2 Wasserstoffatomen in das echte Pyridinderivat $C_5N \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{cases}$ übergeht. Bezüglich der Erklärung dieses Processes verweise ich auf die Abhandlung von Hantzsch[2]).

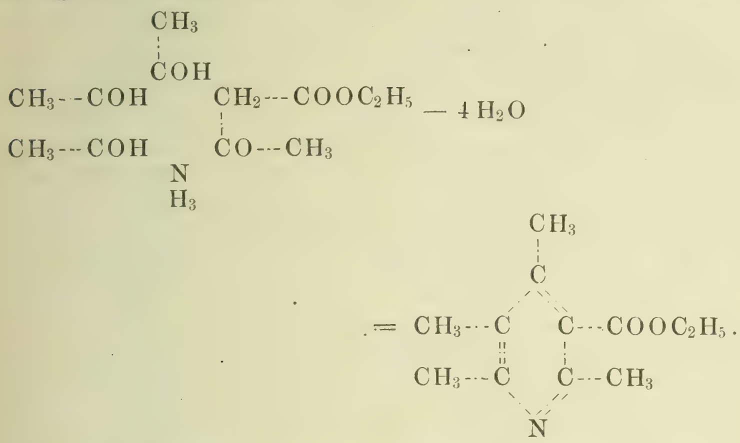
Durch Betrachtung der dort gegebenen Formulirung des Condensationsprocesses wurde ich veranlasst, zu untersuchen, ob sich vielleicht durch Ersatz des einen Moleküls Acetessigäther durch 2 Moleküle Acetaldehyd unter Abspaltung von 4 Molekülen Wasser die Condensation in dem Sinne vollzöge, dass sofort ein echtes Pyridin-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 259.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 215, 1—82.

derivat, in diesem Falle ein tetramethylirter Pyridinmonocarbonsäureäther, gebildet würde:

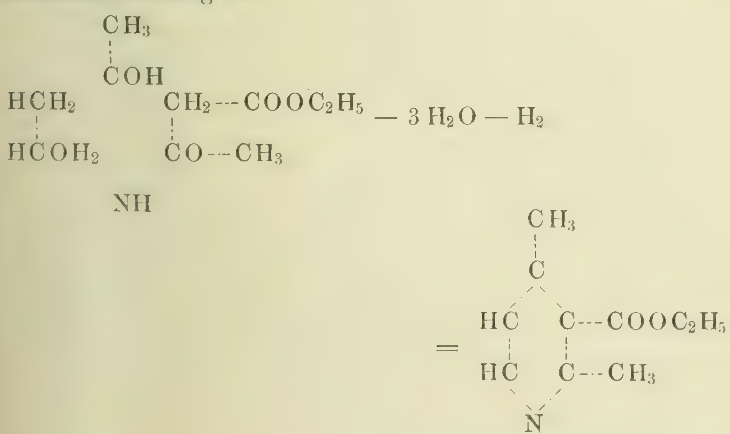


Die Untersuchung, deren Resultate hier mitgetheilt werden, hat nun gezeigt, dass allerdings zwar statt eines Moleküls Acetessigäther Aldehyd, aber nicht 2, sondern nur 1 Molekül angewandt werden kann.

Mischt man nämlich 1 Molekül Acetessigäther, 2 Moleküle Aldehyd und 1 Molekül Aldehydammoniak, so tritt wirklich reichliche Wasserabscheidung unter gleichzeitiger, starker Erwärmung ein. Das gebildete Pyridinderivat erwies sich jedoch nicht als der erwartete Parvolincarbonsäureäther, sondern die Analysen desselben deuteten auf einen Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, und zwar auf einen

Lutidinmonocarbonsäureäther,

hin. Dass ein solcher vorliegt, wurde im Laufe der Untersuchung vollständig bestätigt gefunden. Der Verlauf der Reaction lässt folgende symbolische Deutung zu:



Durch später zu beschreibende Versuche ist das Product in der That als β-Carbonsäureäther des α-γ-Lutidins erkannt worden. Die obige Formulirung giebt daher den wahren Verlauf der Reaction wieder, und sie zeigt somit die gröfste Aehnlichkeit mit der Synthese von Chinolinbasen aus Aldehyd und Anilin und seinen Homologen, die von Doebner und v. Miller[1]) aufgefunden wurde. Denn offenbar spielt der Aldehyd hier wie dort die gleiche Rolle. Er wird vermuthlich erst zu Crotonaldehyd condensirt, der dann unter Wasserabspaltung mit dem Acetessigäther und Ammoniak zum Pyridinderivat zusammentritt. Auch hierbei wird, ähnlich wie bei der Doebner und v. Millerschen Synthese, der Wasserstoff nicht als solcher abgespalten, sondern er veranlasst Reductionsprocesse, die zur Entstehung der ziemlich reichlich auftretenden Nebenproducte beitragen.

Zur Darstellung des Lutidincarbonsäureäthers setzt man zu einem Gemische von 1 Molekül Acetessigäther (130 g) und 1 Molekül Aldehydammoniak (61 g) etwas mehr als 1 Molekül Acetaldehyd (etwa 50 g). Die Mischung erhitzt sich stark unter Abscheidung von beträchtlichen Mengen Wasser. Durch längeres Erwärmen auf 100° wird die Reaction beendigt. Das noch heifse, dickflüssige und braun gefärbte Reactionsproduct wird durch Wasserdampf von flüchtigen Nebenproducten befreit, mit Aether aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und der Destillation unterworfen. Der zwischen 220—270° siedende Theil wird besonders aufgefangen und wiederholt fractionirt. Man erhält endlich ein zwischen 246—248° siedendes, gelbliches Oel von schwachem Geruch. Die höher siedenden Antheile besitzen den charakteristischen Geruch der Aldehydbasen, von denen sich der Lutidincarbonsäureäther durch Fractioniren nur schwer trennen lässt. Die Ausbeute an reinem Material wird aus diesem Grunde bedeutend herabgedrückt. Doch eignet sich zur weiteren Verarbeitung auch das weniger reine, zwischen 240—252° siedende Product. An solchem wurden etwa 25 pCt. der theoretischen Menge gewonnen.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas des bei 246—247° (uncorr.) siedenden Aethers ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ COOC_2H_5\\ H_2\end{cases}$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	7.82	7.89	8.22 pCt.

Der frisch destillirte, fast farblose Aether färbt sich beim Aufbewahren dunkler. Er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, bildet damit jedoch keine krystallisirenden Verbindungen. Durch Alkalien wird er unverändert wieder abgeschieden. Mit Jodmethyl ver-

[1]) Diese Berichte XIV, 2812; XV, 3075; XVI, 2464.

einigt er sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei Wasserbadwärme. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig, gleichwie die ihm verwandten Aether der Collidindicarbonsäure [1]) und Collidinmonocarbonsäure [2]).

Der Lutidincarbonsäureäther bildet ein charakteristisches Platindoppelsalz, welches durch Vermischen einer salzsauren Lösung des Aethers mit alkoholischem Platinchlorid als braungelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Nach dem Umkrystallisiren bildet es dünne, spiessförmige Prismen. Es ist sehr schwer löslich in starkem Alkohol und ebenso in Wasser. Durch Kochen mit letzterem scheint es zersetzt zu werden. Leicht wird das Salz gelöst von stark wässerigem, heissem Alkohol.

Es schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, unter starkem Schäumen bei 191°.

Die Elementaranalyse des Salzes ergab Folgendes:

Berechnet für $(C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\ COOC_2H_5\\ H_2\end{cases}HCl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	31.14	31.43	31.34	—	pCt.
H	3.63	3.81	3.94	—	»
Pt	25.68	—	—	25.19	»

Der Lutidincarbonsäureäther wird durch längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali zum Kalisalz der

Lutidincarbonsäure

verseift. Die freie Säure lässt sich, genau wie es bei der Isolirung der Collidinmonocarbonsäure [3]) ohne Erfolg versucht wurde, nicht an Schwermetalle binden und durch Zersetzung derselben gewinnen, da auch sie mit Letzteren durchgängig leicht lösliche Salze bildet. Es wurde deshalb derselbe Weg eingeschlagen, wie er bei der Darstellung der Collidinmonocarbonsäure zum Ziele führte.

Man dampft das Verseifungsproduct zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und schüttelt etwa noch unverseift gebliebenes Material mit Aether aus. Die wässerige Lösung des Kalisalzes wird mit Salzsäure eingedampft und im Trockenrückstand das Chlorhydrat der Lutidincarbonsäure durch Auskochen mit absol. Alkohol vom Chlorkalium getrennt. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Chlorhydrat löst man in sehr wenig Wasser und lässt über Schwefelsäure krystallisiren. Die salzsaure Verbindung scheidet sich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 21.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 225, 131.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 225, 133.

äusserst langsam, aber in grossen, wohlausgebildeten Prismen oder dicken Tafeln ab. Sie krystallisirt wasserfrei, ist luftbeständig und schmilzt bei 166°.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\COOHHCl\\H_2\end{cases}$		Gefunden
Cl	18.93	18.55 pCt.

Zur Abscheidung der Lutidincarbonsäure kocht man die Lösung des Chlorhydrats mit Silberoxyd, engt das Filtrat vom Chlorsilber bis zur Syrupconsistenz ein und stellt zur Krystallisation über Schwefelsäure. Die Säure scheidet sich, jedoch wieder nur sehr langsam in klaren, luftbeständigen Prismen ab, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $2H_2O$	Gefunden
19.30	19.60 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Säure lieferte folgende Procentzahlen:

Berechnet für $C_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\\H_2\end{cases}$		Gefunden
C	63.58	63.31 pCt.
H	5.96	6.32 »

Was die Eigenschaften der Lutidincarbonsäure betrifft, so sind dieselben denen der Collidinmonocarbonsäure zum Verwechseln ähnlich, nur gilt das von letzterer in Bezug auf Salzbildung und Löslichkeit Gesagte[1]) in noch höherem Maasse für die Lutidincarbonsäure. Dieselbe löst sich nämlich noch leichter in Wasser und Alkohol und bildet fast durchgängig nur mangelhaft krystallisirende und wenig charakteristische Salze. Auch in den nur wenige Grade auseinander liegenden Schmelzpunkten der beiden verglichenen Säuren und ihrer Chlorhydrate ist die Aehnlichkeit derselben ausgesprochen.

Das gut krystallisirende Chlorhydrat bildet ein ebensolches Platindoppelsalz, welches, auf bekannte Weise dargestellt, aus rothgelben, mässig löslichen Prismen besteht. Das Salz bindet, zum Unterschied vom Platinsalz der Collidincarbonsäure, welches nur 1 Molekül Wasser enthält, davon 2, welche bei 100° entweichen.

Berechnet	Gefunden
4.46	4.40 pCt.

Die Elementaranalyse des wasserfreien Salzes, welches bei 216° schmilzt, lieferte folgende Werthe:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 134.

Berechnet für $(C_5N{\langle}^{(CH_3)_2}_{H_2}{-COOH} \cdot HCl)_2 PtCl_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	26.87	27.05	26.32	—	pCt.
H	2.80	3.56	3.48	—	»
Pt	27.85	—	—	27.42	»

Die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen wurden bis jetzt für Derivate eines Lutidins, und zwar, wie aus dem eingangs angeführten Formelbild ersichtlich, der $\alpha\,\gamma$-Base ausgegeben.

Im Folgenden wird für die aufgestellten Formeln der experimentelle Nachweis dadurch erbracht, dass:

1) aus der Lutidincarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung wirklich eine Base von den Eigenschaften eines Lutidins, und zwar des $\alpha\,\gamma$-Lutidins gewonnen werden kann und
2) die supponirte Stellung des Carboxyls der Lutidincarbonsäure als richtig constatirt wird durch Identificirung der durch Oxydation der Monocarbonsäure entstehenden Tricarbopyridinsäure mit einer solchen von bekannter Constitution.

1. Luditin.

Zur Darstellung desselben verfährt man analog wie bei der Gewinnung des Collidins aus Collidindicarbonsäure.

Man destillirt nämlich das Kalisalz der Säure mit der gleichen Gewichtsmenge Aetzkalk aus Verbrennungsröhren in einem Strom von Wasserstoff.

Das übergehende braune Oel wird über Aetzkali entwässert und destillirt. Die Hauptmenge siedet zwischen 150—160°, woraus das reine Lutidin als eine bei 156—157° siedende, farblose Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der Pyridinbasen gewonnen wird.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab folgende Werthe:

Berechnet für $(C_5N{\langle}^{(CH_3)_2}_{H_3} HCl)_2 PtCl_4$		Gefunden	
C	26.83	26.80	pCt.
H	3.19	3.04	»
Pt	31.60	31.61	»

Das Salz fällt beim Vermischen der salzsauren Lösung mit alkoholischem Platinchlorid als gelbes Pulver aus.

Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in kurzen Prismen oder Tafeln abscheidet, die sich häufig zu zackigen, leicht zerfallenden Nadeln aneinanderreihen. Krystallwasser enthält das Salz nicht.

Das oben beschriebene Lutidin erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit den Basen, welche von Ladenburg[1]) aus Thierölbasen und von Hantzsch aus Lutidintricarbonsäure[2]) (von Voges näher untersucht) und aus Pseudolutidoxyl[3]) durch Reduction mit Zinkstaub gewonnen wurden.

Ein Vergleich der über diese Basen bekannt gewordenen Daten mit den von mir erhaltenen lässt die Identität derselben sofort erkennen.

	Lutidin von Ladenburg	Lutidin von Hantzsch u. Voges	Lutidin von Michael
Siedepunkt	157°	155°	156—157°
Platinsalz	Schmelzp. 219—220°	217°	217°
Quecksilberchloridsalz	Schmelzp. 129° lange, weisse Nadeln	129°	129—130° lange, feine Nadeln
Golddoppelsalz	kurze, stumpfe Prismen	krystallinisch aus Salzsäurelösung der Base. Im heissen Wasser schmelzend	aus Salzsäurelösung der Base kurze, stumpfe Prismen
Pikrat	Schmelzp. 179° lange, gelbe Nadeln	181° hellgelbe Nadeln	177° lange, gelbe Nadeln

Ferner stimmen auch die Reactionen der wässrigen Lösungen der Basen überein.

Sowohl Ladenburg als Hantzsch sprechen dieses Lutidin, aber aus verschiedenen Gründen, für $\alpha\gamma$-Base an.

Der Umstand, dass, wie schon Ladenburg hervorhob[4]), einem von verschiedenen Forschern und auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper dieselbe Constitution zuerkannt wird, lässt mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Richtigkeit unserer heutigen Anschauungen über die Constitution der Pyridinderivate schliessen.

Die zu Anfang der Abhandlung dem Lutidincarbonsäureäther und dem daraus entstehenden Lutidin vindicirten Constitutionsformeln gewinnen durch den oben geführten Identitätsnachweis einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, wenn nicht Gewissheit.

Wie im Vorstehenden die Stellung der zwei Methyle zum Stickstoff im Lutidin als $\alpha\gamma$ bestimmt worden ist, so wird im Folgenden gezeigt, dass durch Oxydation der Lutidinmonocarbonsäure eine Pyridin-

[1]) Diese Berichte VIII, 914.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 215, 56.

[3]) Diese Berichte XVII, 2908.

[4]) Diese Berichte XVIII, 1593.

tricarbonsäure entsteht, durch deren Studium auch die Stellung des ursprünglichen Carboxyls aufgeklärt wird.

Zur Oxydation wurde das Chlorhydrat der Lutidincarbonsäure verwendet, da es von deren Salzen das am leichtesten rein zu gewinnende ist. Man neutralisirt die verdünnte, wässrige Lösung desselben mit Kali und erwärmt mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Trotzdem die entstehende Tricarbonsäure gegen Chamäleon sehr beständig ist, liessen sich doch beim Neutralisiren der vom Braunstein abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit erhebliche Mengen von Kohlensäure nachweisen. Auch kleine Mengen von Oxalsäure wurden in dem Oxydationsproduct aufgefunden.

Die Tricarbopyridinsäure wurde theils an Baryt, theils an Kupfer und Blei gebunden und aus diesen Salzen durch Zersetzung mit Schwefelsäure bezw. Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Bei 105° wird die Säure wasserfrei.

Berechnet	Gefunden
11.35	11.45 pCt.

Weder an der Luft, noch über Schwefelsäure tritt Verwitterung der Krystalle ein.

Die Verbrennung der Säure lieferte folgende Werthe:

1. Wasserfreie Säure.

Ber. für $C_5N\begin{cases}(COOH)_3\\H_2\end{cases}$		Gefunden
C	45.50	45.68 pCt.
H	2.37	2.99 »

2. Krystallwasserhaltige Säure.

Ber. für $C_5N\begin{cases}(COOH)_3\\H_2\end{cases} + 1^1/_2 H_2O$		Gefunden
C	40.34	40.05 pCt.
H	3.36	3.65 »

Diese Pyridintricarbonsäure erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit der von Hoogewerf und v. Dorp[1]) und von Ramsay und Dobbie[2]) aus dem Chinin, Cinchonin, Conchinin, Cinchonidin und aus Lepidin mit Kaliumpermanganat, von Weidel[2]) aus Cinchonin

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

[2]) Soc. 35, 189.

mit Salpetersäure, von Skraup aus Cinchoninsäure[1]) und Chininsäure[2]) und Kaliumpermanganat, von Hoogewerf und v. Dorp[3]) aus Methylchinolinsäure[3]) mit Kaliumpermanganat und mit der aus α-Oxycinchoninsäure mit Kaliumpermanganat von Weidel und Cobenzl[4]) erhaltenen sogenannten Carbocinchomeronsäure. Die tafelförmigen Krystalle der Säure zeigen, besonders wenn sie noch von der Mutterlauge bedeckt sind, einen deutlichen grünen Schimmer, wie er auch von den oben genannten Forschern beobachtet wurde.

Im Capillarrohr erhitzt färbt sich die wasserfreie Säure von 190° an braun, schäumt bei 193° kurz auf, ohne zu schmelzen, dabei ein krystallinisches Sublimat bildend, wird dann ganz schwarz und schmilzt endlich unter starkem Schäumen bei 249—250°.

Hr. Professor Dr. Skraup hatte die Güte, mir eine Probe seiner aus Cinchoninsäure erhaltenen Tricarbopyridinsäure zu senden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Ein Vergleich der Salze der von Skraup dargestellten Säure mit denen meiner synthetisch erhaltenen setzte die Identität beider Säuren vollends ausser Zweifel.

Von Salzen wurden dargestellt und mit denen der Carbocinchomeronsäure identificirt:

Das neutrale Baryumsalz. Es fällt anscheinend amorph aus, verwandelt sich aber beim Erwärmen in der Flüssigkeit in kleine Nadeln.

Das neutrale Calciumsalz, erhalten durch Sättigen einer heifsen, verdünnten Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, scheidet sich während des Eindampfens in zu Warzen vereinigten Nadeln aus.

Das saure Silbersalz fällt aus der Lösung der Säure bei Zusatz von Silbernitratlösung aus. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Die Silberbestimmung ergab folgenden Werth:

Ber. für $C_5N \begin{cases} (COOAg)_2 \\ COOH \\ H_2 \end{cases} + H_2O$		Gefunden
Ag	48.77	48.71 pCt.

Das neutrale Kupfersalz, aus dem Ammonsalz der Säure durch Fällen mit Kupferacetat erhalten, bildet einen hellblauen, amorphen Niederschlag.

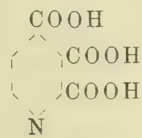
Wird die synthetische Tricarbopyridinsäure längere Zeit auf ca. 180° erhitzt, so geht sie unter Kohlensäureabspaltung in eine Säure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 308.
[2]) Monatsschr. f. Chem. 2, 600.
[3]) Diese Berichte XVI, 1382.
[4]) Monatsschr. f. Chem. 1, 865.

über, die sehr schwer in reinem, leichter in säurehaltigem Wasser löslich ist und in Prismen krystallisirt, welche bei 258° schmelzen. Kupferacetat fällt aus der kalten Lösung der Säure nichts aus; beim Kochen scheidet sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab, der sich während des Erkaltens wieder löst.

Die hier angeführten Daten weisen sämmtlich darauf hin, dass die aus der Pyridintricarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure hervorgehende Säure Cinchomeronsäure ist. Auch das neutrale Kalksalz erwies sich als identisch mit dem von Hoogewerf und v. Dorp[1]) dargestellten und von Arzruni beschriebenen und gemessenen Kalksalz der Cinchomeronsäure.

Was die Constitution der Carbocinchomeronsäure betrifft, so ist, nach ihrer Entstehung aus Cinchoninsäure, Lepidin und Methylchinolinsäure, die Stellung der Carboxyle zum Stickstoff, N = 1 genommen, wohl zweifellos 1 : 2 : 3 : 4.



Durch die Identificirung der aus Lutidinmonocarbonsäure gewonnenen Säure mit der Carbocinchomeronsäure wird somit das letzte bindende Argument für die an den Anfang der Abhandlung gestellte Formulirung des Condensationsprocesses zwischen Acetessigäther, Acetaldehyd und Aldehydammoniak beigebracht: das Carboxyl des Acetessigäthers tritt in die β-Stellung zum Stickstoff.

Versuche, welche die allgemeine Anwendbarkeit der im Vorstehenden mitgetheilten Synthese auch auf andere Aldehyde zu prüfen bezwecken, sind noch im Gang.

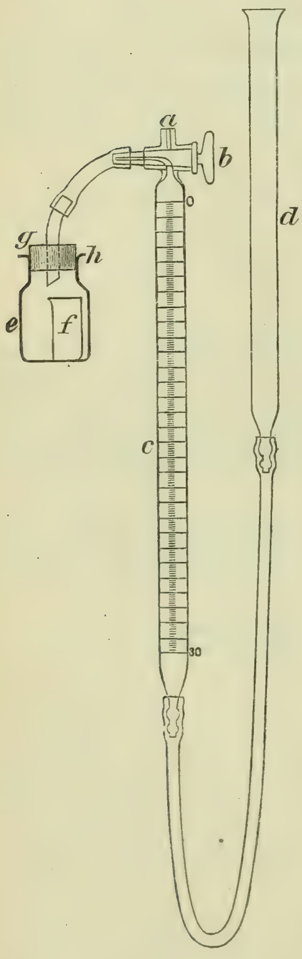
Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 110.

401. G. Lunge: Eine Modification des Nitrometers zum Gebrauche als Ureometer und für andere Zwecke.

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl ich schon in der »Chem. Ind.«, Juniheft 1885, S. 165, auf obigen Gegenstand hingedeutet habe und in Pflüger's Archiv auch eine Abbildung und ausführliche Beschreibung meines Ureometers gegeben werden wird, so wird wohl eine kurze Erwähnung der Sache auch in diesen Berichten am Platze sein.



Um das Nitrometer in ein speciell für Harnanalyse zu verwendendes Instrument umzugestalten, kann man dasselbe vereinfachen. Man lässt den Becher fort und ersetzt ihn durch ein einfaches Ausströmungsröhrchen *a*. Der Hahn *b* erhält keine Doppelbohrung, sondern nur eine, aber in der Achse verlaufende und sich rechtwinklig abkrümmende Bohrung, wie es die Figur zeigt. Das Messrohr *c* braucht für ein Ureometer nur 30 ccm zu halten und kann bald unterhalb der Theilung in die Verjüngung übergehen. Die Theilung fängt erst etwas unterhalb des Hahnes *b* mit 0 an. Das Niveaurohr *d* erhält (wie in Zukunft bei allen Nitrometern) oben eine trichterförmige Erweiterung. Das Entwickelungsfläschchen *e* ist, um es leichter zu machen, vor der Lampe geblasen; es enthält im Inneren ein 25 ccm fassendes Röhrchen mit Ausguss *f*, am Boden von *e* angeschmolzen. Das Gasableitungsrohr *g* ist so gebogen, dass das Fläschchen *e* senkrecht herabhängt.

Die Manipulation mit diesem Apparate ist so einfach, dass wenige Worte zu ihrer Beschreibung hinreichen werden. Die zu analysirende Substanz (also im vorliegenden Falle der Urin) kommt am besten stets in den äusseren

Raum von *e*, das Reagens, hier also die Bromnatronlauge, in das Röhrchen *f*. Schon vorher hat man das Quecksilber in *c* durch Heben von *d* auf *o* eingestellt. Wenn man nun das beschickte Fläschchen *e* auf den Kautschukpfropf *h* aufsteckt, so würde etwas Druck entstehen, was man aber dadurch vermeidet, dass man vorher den Hahn *b* mit der Oeffnung nach *a* hindreht. Jedenfalls muss auch nachher das Quecksilber bei 0^0 stehen. Durch Neigen von *e* bis zum Ausfliessen der Lauge aus *f* und Schütteln entbindet man das Gas, wartet ca. 10 Minuten bis zur Temperaturausgleichung, stellt das Quecksilber in *c* und *d* in's Niveau und liest das Volum des freigewordenen Gases ab.

Es liegt auf der Hand, dass man für weniger genaues Arbeiten den Apparat auch mit Wasser statt mit Quecksilber beschicken kann; ferner, dass genau dieselbe Einrichtung statt der ursprünglichen des Nitrometers angewendet werden kann, wo man ein Gas nicht innerhalb der Messröhre, sondern ausserhalb in einem besonderen Fläschchen entwickelt, also z. B. bei der Analyse des Chamäleons, Chlorkalks und Braunsteins mit Wasserstoffsuperoxyd (vergl. voriges Heft) und in den meisten anderen in der »Chem. Ind.« a. a. O. angeführten Fällen. Die hier gegebene Einrichtung ist sogar, in Folge des Fortfallens der zweiten Hahnbohrung, für die Gasmessung noch bequemer als die des Nitrometers, weil man nicht so leicht durch irrige Hahnstellung eine Analyse verderben kann. Auf der anderen Seite ist, wo es angeht, es doch oft vorzuziehen, das zu messende Gas gleich im Nitrometer selbst zu entwickeln und daselbst zu messen, namentlich bei kleinen Mengen desselben; dann kann man aber die Doppelbohrung des Hahnes und den Becher nicht entbehren.

Nachschrift. Nachdem der hier beschriebene Apparat schon einige Zeit nicht nur ersonnen, sondern auch bereits ausgeführt war, ist Hr. Prof. Treadwell, wie er mir mündlich mittheilt, ohne Kenntniss hiervon, auf Grund meines Aufsatzes in der »Chem. Ind.« auf den Gedanken gekommen, auch die Zersetzung der Nitrose oder des Salpeters selbst in das Entwickelungsfläschchen zu verlegen, und zu diesem Zwecke das Nitrometer genau wie hier angegeben zu vereinfachen, mit Zusatz eines Hahnes im Fläschchen *e* zur Einleitung eines indifferenten Gases. Ich überlasse es natürlich Hrn. Treadwell, hiervon eine nähere Beschreibung zu geben, möchte aber gleich bemerken, dass ich, trotzdem der von ihm gemachte Vorschlag gewiss Manchem bequemer als die ursprüngliche Nitrometermethode erscheinen und entsprechend angewendet werden wird, für meinen Theil beim Arbeiten mit solchen Körpern wie Nitrose u. dergl. es vorziehe, die Berührung mit Kautschuk auszuschliessen. Dass ferner im Princip die Genauigkeit der Messung bei der Entwickelung des Stickoxyds im Nitrometer selbst grösser sein wird als bei der Entwickelung ausserhalb,

liegt auf der Hand; hingegen kommt bei dem von Hrn. Treadwell eingeschlagenen Verfahren die grössere Bequemlichkeit der Reinigung etc. in Anschlag. Es wird also wohl der Eine vorziehen so, der andere so zu arbeiten.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

---

402. C. Schall: Ueber die bei Erwärmung stattfindende, allgemeine Relation der Abnahme der Steighöhe in Capillaren und Trennungsgewichte von Adhäsionsplatten zu der gleichzeitigen Abnahme der specifischen Gewichte.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Arbeit[1]) fand ich folgenden Satz bestätigt: Die Steighöhe in Capillaren nimmt bis zum Kochpunkt der aufsteigenden Flüssigkeiten ab im Verhältniss der achtdrittelsten Potenz der specifischen Gewichte. Das von der Einheit des Umfangs der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand (innerhalb der Capillare) getragene Flüssigkeitsgewicht pflegt man als Capillarconstante zu bezeichnen. Für die Einheit des Umfangs ist die Capillarröhre von 1 mm Radius vorgeschlagen worden und allgemein im Gebrauche. Das bei einer bestimmten Temperatur = t aus der entsprechenden Steighöhe der in der Normalröhre aufgestiegenen Flüssigkeit = a^2 und dem betreffenden specifischen Gewichte der letzteren erhaltene Product darf als proportional der Capillarconstante bezeichnet werden. Da sowohl a^2 wie das specifische Gewicht = s bei niederer Temperatur grösser, bei höherer kleiner sind, so muss die Capillarconstante, welche mit γ bezeichnet wird, stärker als a^2 abnehmen. Es ist, wie bekannt $\gamma = \frac{a^2 s}{2}$ oder $\gamma_1 / \gamma_2 = a_1^2 s_1 / a_2^2 s_2$. Gefunden wurde $a_1^2 / a_2^2 = s_1^{\frac{8}{3}} / s_2^{\frac{8}{3}}$. Das Verhältniss zweier Steighöhen in der gleichen Capillare wird durch die Weite derselben nicht beeinflusst. Für die Steighöhe in irgend einer Capillare (allgemein als h zu bezeichnen) kann a^2 gesetzt werden unter ebenerwähnter Bedingung. Meine letzthin angegebene

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2560.

Formel $h' = \frac{h}{\left(\frac{s_1}{s'}\right)^2 \left(\frac{s}{s'}\right)^{\frac{2}{3}}}$ [1]) wird verständlicher ausgedrückt durch

$a_2^2 = \frac{a_1^2}{\left(\frac{s}{s_1}\right)^2 \left(\frac{s}{s_1}\right)^{\frac{2}{3}}}$ [2]) oder wie oben $a_1^2 / a_2^2 = s_1^{\frac{8}{3}} / s_2^{\frac{8}{3}}$. Setzen wir den letzten Ausdruck in denjenigen für des Verhältniss von γ_1 / γ_2 anstatt a_1^2 / a_2^2 ein, so erhalten wir $\gamma_1 / \gamma_2 = s_1^{\frac{11}{3}} / s_2^{\frac{11}{3}}$ oder mit anderen Worten:

Die Capillarconstante nimmt, für Flüssigkeiten, bis zum Kochpunkt ab im Verhältniss der elfdrittelten Potenz der specifischen Gewichte. Ich will nun zeigen, dass diese wichtige Relation, so genau als nur irgend möglich (für den augenblicklichen Standpunkt der Genauigkeit experimenteller Untersuchungen auf diesem Gebiete) mit der Erfahrung übereinstimmt.

In letzter Zeit ist eine Besprechung der Schiff'schen Arbeiten betreffend die Bestimmung von a^2 beim Kochpunkt der Flüssigkeiten erschienen und zwar von P. Volkmann (Lieb. Ann. 1885, Bd. 228, S. 96). Nach demselben ist die Schiff'sche Meniskuscorrection nur für vollkommen benetzende Flüssigkeiten richtig, bei denen der bekannte Randwinkel φ (oder ϑ) = O gesetzt werden darf. Bei den meisten der von Schiff untersuchten Substanzen ist für den Kochpunkt (weniger für niedere Temperaturen) diese Voraussetzung entschieden unzulässig. P. Volkmann leitet dies aus der von Schiff gemessenen Meniskushöhe ab, vermittelst der Gleichung:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2}\right) = \frac{f}{r} \qquad 1)$$

worin f die Meniskushöhe, r den Radius der angewandten Capillare oder bei Schiff der engeren der beiden communicirenden Röhren bedeuten. Aus Gleichung 1 ergiebt sich die Grösse von φ für die engere der communicirenden Röhren, die Meniskushöhe der weiteren = F (von Schiff ebenfalls gemessen) liefert dann in gleicher Weise für diese den entsprechenden Randwinkel, den wir nach Volkmann Θ benennen wollen. Aus den beiden Randwinkeln φ und Θ, den Radien r und R, sowie den bis zum tiefsten Punkt der Meniskuskrümmung (vom gleichen Anfangspunkt aus) gemessenen Steighöhen h und H der beiden communicirenden Röhren ergiebt sich dann:

$$a^2\left(\frac{\cos\varphi}{r} = \frac{\cos\Theta}{R}\right) = h - H + \frac{1}{3}(ry - RY) \qquad 2)$$

[1]) Diese Berichte XVII, 2575.

wo:

$$ry = \frac{r}{\cos\varphi}\left(1 - \frac{2\sin^2\varphi}{1+\sin\varphi}\right),\ RY = \frac{R}{\cos\Theta}\left(1 - \frac{2\sin^2\Theta}{1+\sin\Theta}\right).$$

Vermittelst Formel 2 erhält nun P. Volkmann neue Werthe von a^2, die bei niederer Temperatur geringere, meist zu vernachlässigende, bei höherer Temperatur in mehreren Fällen bedeutende Differenzen in Vergleich mit den Schiff'schen Zahlen aufweisen. Für niedere Temperaturen ist aber, wie gesagt, für diese Werthe die Volkmann'sche Correctur zu vernachlässigen, wenn es sich darum handelt, die Uebereinstimmung der von mir aufgestellten Relation mit der Erfahrung genau nachzuweisen. Dazu ist aber, wie leicht einzusehen, auch eine genaue Bestimmung der specifischen Gewichte, und zwar genau bei den Bestimmungstemperaturen der Steighöhen ausgeführt, unerlässlich.

Wie sehr dieser Umstand berücksichtigt werden muss, möge die Thatsache zeigen, dass für Isopropylalkohol Schiff beim Kochpunkt desselben (zu 81.3⁰ C. gefunden) das specif. Gew. zu 0.7329 bestimmt, während Zander (Lieb. Ann. 214, S. 156) den Kochpunkt = 82.8⁰ C., das specif. Gew. = 0.7231 findet. Schiff giebt nun in seiner letzten Arbeit (gazetta chim. ital. t. XIV, 1884) für einige Substanzen eine, der Uebereinstimmung mit den gefundenen Versuchswerthen nach, für niedere Temperaturen sicher genaue Interpolationsformel zur Berechnung von a^2 für Temperaturen bis zum Kochpunkt. Neben der Bestimmung von a^2 her läuft eine Ermittelung des specifischen Gewichtes der betreffenden Körper für verschiedene Wärmegrade bis zum Kochpunkt vermittelst eines Apparates, dessen Construction, mir persönlich von Herrn Prof. Schiff mitgetheilt, die Erlangung sehr genauer Resultate ermöglicht[1]). Hat man von ein und derselben Substanz Steighöhe und specifisches Gewicht nebeneinander bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, so kommt es, wie leicht verständlich, für die vorliegenden Zwecke auf die Reinheit der benutzten Verbindungen weniger an. In der folgenden Tabelle ist für jede der angeführten Substanzen aus der Steighöhe bei $0^0 = a_1^2$ diejenige für einen beliebig höheren Temperaturgrad $(= a_2^2)$, für welch letzteren bereits eine specifische Gewichtsbestimmung des Körpers $(= s_2)$ vorlag, berechnet und mit den erhaltenen Versuchswerthen zusammengestellt worden. Die Berechnung erfolgte nach der bereits erwähnten Relation $a_1^2 / a_2^2 = s_1^{\frac{8}{3}}/s_2^{\frac{8}{3}}$ (s_1 = specif. Gew. der Flüssigkeit bei 0^0 C).

---

[1]) Mittlerweile Diese Berichte XVIII, 1538 veröffentlicht.

	Temperatur	Spec. Gew.	a² (gfdn.) v. Schiff.	a² (berechn.)	Differenz		
Acetessigester	0° C	1.0465	6.802 mm	—	—		—
	8 »	1.0385	6.675 »	6.664 mm	—0.011	=0.1	pCt. ca.
	55.8 »	0.9880	5.864 »	5.835 »	—0.029	=0.5	»
	79.2 »	0.9644	5.542 »	5.471 »	—0.071	=1.3	»
	135.5 »	0.9029	4.647 »	4.589 »	—0.058	=1.4	»
	180 »	0.8458	3.950 »	3.855 »	—0.099	=2.5	»
Benzalchlorür	0 »	1.2699	6.432 »	—	—		—
	56.8 »	1.2122	5.739 »	5.682 »	—0.057	=1	»
	79.2 »	1.1877	5.465 »	5.381 »	—0.081	=1.4	»
	135.5 »	1.1257	4.779 »	4.664 »	—0.115	=2.6	»
	203.5 »	1.0407	3.950 »	3.783 »	—0.167	=4	»
Dimethylresorcin	0 »	1.0803	7.772 »	—	—		—
	55.8 »	1.0317	6.828 »	6.874 »	+0.046	=0.7	»
	79.2 »	1.0104	6.418 »	6.501 »	+0.083	=1.3	»
	135.5 »	0.9566	5.456 »	5.619 »	+0.163	=3	»
	215 »	0.8752	4.097 »	4.433 »	+0.336	=8	»

Wir bemerken, dass bei den drei untersuchten Verbindungen bis zu 79.2° C., also bei verhältnissmässig niederen Wärmegraden (im Vergleich zum Kochpunkt der Substanzen), die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werthen nicht viel über 1 pCt. ausmacht, und das ist bei Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen in den Bestimmungen Schiff's (siehe Abhandlung von P. Volkmann l. c.) nicht anders möglich und spricht gerade dafür, dass die von mir gegebene Relation der genaueste Ausdruck der Thatsachen ist. Ueber 79.2° C. hinaus macht sich jedenfalls der Einfluss der unvollkommenen Benetzung, die Vernachlässigung des Einflusses von φ geltend. Ich habe daher, wo bei den Schiff'schen Bestimmungen die Meniskushöhen gemessen waren, dieselben nach P. Volkmann mit Hilfe der von demselben vermittelst Gleichung 1 aufgestellten Tabelle und unter Anwendung von Formel 2 corrigirt. Für die specifischen Gewichte bei 0° standen mir Angaben von Schiff nicht zu Gebote. Ich musste daher solche von Pierre, Puchot, Kopp und Zander benutzen. Diese Autoren haben neben dem spec. Gew. bei 0° C. dasselbe auch beim Kochpunkt der untersuchten Substanzen bestimmt. Für diesen Wärmegrad liegen aber Versuchswerthe von Schiff[1]) vor. Stimmten nun die Angaben irgend eines der obigen Autoren beim Kochpunkt bis auf die dritte Decimale mit denen Schiff's überein, so konnte ich ziemlich sicher sein, dass dies auch bei 0° C. der Fall sein würde, dass mithin die

[1]) Die Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten involvirt ja die des specifischen Gewichts.

Bestimmungen des erwähnten Forschers für meine Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzen mussten. Trotzdem durfte ich mich, wie P. Volkmann (l. c. pag. 109) richtig angiebt, auf eine Nichtübereinstimmung des Werthes von a^2 bis zu 2.5 pCt. und darüber gefasst machen. Hinter den specifischen Gewichten, für welche ich keine mit den Schiff'schen Angaben beim Kochpunkte übereinstimmenden Werthe anderer Autoren auftreiben konnte, ist ein kleines Fragezeichen mit ungefährer Angabe der Differenz zwischen der Beobachtung Schiff's und wenigst abweichenden eines anderen Forschers gesetzt worden. Im Uebrigen, wie die eben mitgetheilte Tabelle, giebt die nachfolgende doch den sichersten Beweis für die thatsächliche Existenz der in den ersten Zeilen dieser Abhandlung aufgestellten Relation.

	Temperatur	Spec. Gewicht	a^2 (gefunden) n. Schiff	a^2 (gefunden) corr. n. Volkmann	a^2 (ber.)	Differenz
Benzol	6.7° C.	0.8909	6.99 mm[1]	7,12 mm	— mm	—
	80.5 »	0.8111	5.25 »	5.55 »	5.54 »	—
Cymol	3.4 »	0.875	7.02 »	7.02 »	— »	—
	176 »	0.729	3.84 »	4.43 »	4.32 »	— 2.5 pCt. ca.
		(K?0.004)				
Aceton	5 »	0.8071	6.39 »	6.40 »	— »	—
	56 »	0.7506	5.19 »	5.23 »	5.27 »	—
Aethylalkohol	5.5 »	0.805	5.96 »	5.79 »	— »	—
	78 »	0.738	4.78 »	4.76 »	4.73 » [2]	—
Propylalkohol	5.8 »	0.816	6.2 »	6.2 »	— »	—
	97.1 »	0.736	4.72 »	5.37 »	4.71 »	—
Isobutylalkohol	6.3 »	0.813	6.06 »	6.06 »	— »	—
	106.4 »	0.726	4.42 »	4.71 »	4.48 »	—
Isoamylalkohol	4.6 »	0.8212	6.22 »	6.18 »	— »	—
	131.4 »	0.7154	4.29 »	4.68 »	4.28 »	—
Propylchlorid	5.6 »	0.9089	5.33 »	5.29 »	— »	—
	47 »	0.8561	4.36 »	4.39 »	4.50 »	+ 2.5 pCt. ca.
Isobutylformiat	5.2 »	0.8794	5.87 »	5.83 »	— »	—
	98.5 »	0.7784	4.15 »	4.27 »	4.21 »	—
Propylacetat	6.1 »	0.903	5.80 »	5.88 »	— »	—
	102.5 »	0.792	4.02 »	4.16 »	4.14 »	—
Aethylpropionat	4.5 »	0.909	5.83 »	5.83 »	— »	—
	99 »	0.796	3.98 »	4.09 »	4.09 »	—
		(? 0.0016)				

[1]) Die letzte Ziffer ist in allen Werthen klein geschrieben worden, weil schon die vorletzte Ziffer unsicher in den meisten Fällen, die letzte aber ganz unrichtig, wie schon Volkmann bemerkt.

[2]) Wenn man von $a^2 = 5.96$, aber $= 4.59$, wenn man von a^2 nach Volkmann corrigirt ausgeht, wie überall geschehen.

	Temperatur	Spec. Gewicht	a^2 (gefunden) n. Schiff	a^2 (gefunden) corr. n. Volkmann	a^2 (ber.)	Differenz
ropylpropionat .	4.5° C.	0.898	6.0_4 mm	5.9_6 mm	— mm	—
	121.7 »	0.768	3.8_0 »	**4.0_3** »	**3.9_3** »	— 2.5 pCt. ca.
obutylpropionat .	7.2 »	0.885	5.9_1 »	5.9_0 »	— »	—
	137 »	0.747 (? 0.006)	3.5_4 »	**3.6_7** »	**3.7_7** »	+ 2.7 pCt.
ropylisobutyrat .	5.7 »	0.881	5.9_1 »	5.7_3 »	— »	—
	134.8 »	0.745	3.5_4 »	**3.6_4** »	**3.6_6** »	—
obutylisobutyrat .	7.9 »	0.8686	5.8_3 »	5.7_6 »	— »	—
	149 »	0.7249	3.3_7 »	**3.5_6** »	**3.5_6** »	—
ethylisovalerat .	14.2 »	0.8863	5.7_0 »	5.6_2 »	— »	—
	115 »	0.7803 (? 0.0033)	3.8_6 «	**3.8_7** »	**4.0_0** »	+ 3.4 pCt.!!
ethylisovalerat .	14.5 »	0,8725	5.7_4 »	5.6_5 »	— »	—
	133 »	0.7498 (? 0.0035)	3.6_0 »	**3.6_9** »	**3.7_7** »	+ 2 pCt.
opylisovalerat .	15 »	0.873	5.8_6 »	5.7_7 »	— »	—
	155 »	0.730 (? 0.0025)	3.4_6 »	**3.5_4** »	**3.5_8** »	—

Nach Ueberlesen der gegebenen Tabelle wird man mir eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der gegebenen Relation mit der Erfahrung innerhalb der anzunehmenden Fehlergrenzen zugestehen müssen. Auffallend ist nur, dass bei der Reihe der Alkohole die berechneten Werthe nicht mit den nach Volkmann corrigirten, sondern mit den ursprünglich von Schiff gegebenen Zahlen so genau als nur möglich übereinstimmen. Wegen der Wichtigkeit des gefundenen Gesetzes gebe ich noch eine Reihe von Beispielen, die mit den Schiff'schen uncorrigirten Zahlen allein berechnet sind.

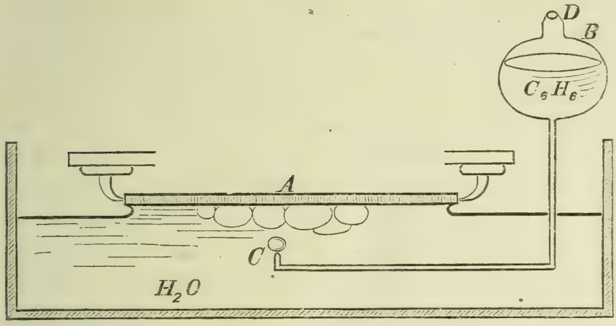
	Temperatur	Spec. Gewicht	a^2 (gefunden)	a^2 (berechnet)	Differenz
Essigsäureanhydrid	0 °C.	1.0969	6.55_4	—	—
	138 »	0.9276	4.18_1	4.19_1	+ 0.01
Ameisensäure .	0 »	1.2227	6.63	—	—
	100.3 »	1.117	5.28	5.21	— 0.07
Essigsäure . .	0 »	1.08005	5.63	—	—
	117 »	0.9471	3.87	3.96	+ 0.09
Propionsäure .	0 »	1.0161	5.83	—	—
	140.5 »	0.8635	3.72	3.78	+ 0.06
Buttersäure . .	0 »	0.98862	6.01	—	—
	162.5 »	0.8141	3.54	3.58	+ 0.04

Die niederen Fettsäuren, soweit mir bekannt, ähneln in der Benetzung dem Wasser, für welches, als sehr wahrscheinlich, q als ziemlich klein angenommen und die Volkmann'sche Correctur vernachlässigt werden darf. Nachdem ich bei 27 heterogenen Substanzen die Werthe von a^2 nach der gefundenen Relation berechnet und mit der Erfahrung in allen Fällen innerhalb der zulässigen Differenzen, meistens aber genau damit übereinstimmend beobachtet habe, weise ich nochmals auf Seite 2577 (diese Berichte XVII) meiner Arbeit hin. (No. 5 der Schlussfolgerungen.)

Die Hauptresultate dieser und der vorigen Abhandlung lauten also: Trennungsgewichte und Steighöhen nehmen bei Zunahme der Temperatur um die achtdrittelste Potenz, die Capillarconstante γ demzufolge um die elfdrittelste Potenz ab. Einzelne Substanzen, wie das Wasser, folgen dieser Relation nicht. Im Folgenden habe ich nun versucht, eine Erklärung der letzteren zu geben, und zwar auf etwas vollkommenere Weise, als dies in der letzten Abhandlung geschehen. Ich warf zunächst die Frage auf: Erfolgt die Trennung auf einmal und wird durch die Trennungsgewichte die zur Trennung zweier Flüssigkeitsflächen vom Inhalt der Adhäsionsplatte nöthige Kraft gemessen, oder ist die Trennung successiv und der Inhalt der zuerst getrennten Flächen ein sehr geringer, etwa von der Grösse, wie sie der Durchschnitt einer Flüssigkeitsoberflächenschicht von bekanntlich sehr geringer Dicke liefern würde? Zu diesem Zwecke habe ich einen Versuch angestellt, der mir direct zu beweisen scheint, dass wir durch die Trennungsgewichte die Zusammenhangskraft einer der Oberflächenschicht der Flüssigkeit unter der Platte ähnlichen Schicht messen.

In meiner letzten Arbeit (S. 2512) bestimmte ich die Abreissgewichte von Benzol und Wasser für ein und dieselbe Platte bei nahe der gleichen Temperatur (25,7 und 23,5° C.) zu 11 g und 18.575 g. Für Wasser bedurfte es also eines nahezu doppelt so grossen Trennungsgewichtes als für Benzol. Ich richtete mir nun zunächst Alles wieder so ein, wie es die zu Anfang meiner letzten Arbeit beschriebene Versuchsmethode zur Bestimmung der Trennungsgewichte erforderte, und bestimmte sodann genau die Gewichtsmenge Sand, welche in das, als Gegengewicht zur Platte A (siehe beistehende Figur) dienende Becherglas gegeben werden musste, um die auf einer Wasserschicht ruhende, genau horizontal gestellte Adhäsionsplatte eben abzutrennen. Von dieser Sandmenge wurde nun durch Ausprobiren möglichst gerade so viel weggenommen, dass die Platte längere Zeit, ohne loszureissen, mittelst des an ihr hängenden, grössten Wassercylinders an die Versuchsflüssigkeit gekettet blieb. Vermehrte man die als Gegengewicht dienende Sandmenge nur um ganz wenig, so erfolgte in ein paar Secunden Abtrennung der Platte. Statt jedoch das Gegengewicht zu vermehren, brachte ich das beigezeichnete, pipettenartige, mit

Benzol gefüllte Gefäss *B* sehr vorsichtig in die durch die Zeichnung angedeutete Lage, wobei ich mit dem Finger die Oeffnung *D* verschloss.



Es gelang, ohne dass die Platte *A* abriss, ca. 3—4 ccm Benzol durch Lüften des Fingers (welches sehr vorsichtig und in kleinen Pausen geschehen muss, um durch das bei *C* austretende und aufsteigende Benzol keine zu grossen Flüssigkeitsbewegungen unter der Platte zu erzeugen), es gelang, sage ich, ca. 3—4 ccm Benzol unter die Mitte der Platte zu bringen und dem entsprechend Wasser durch Benzol zu ersetzen, ohne dass Abreissen der Platte erfolgte. Die aufsteigenden Benzoltropfen bleiben unter der Mitte, vorausgesetzt, dass die Platte genau horizontal steht, wovon man sich (wie in meiner Arbeit angegeben) durch vorhergehende Abreissversuche vermittelst der Arretirung der Waage überzeugen kann. Sowie dagegen ein aufgestiegener Benzoltropfen nach dem Rande der Scheibe sich hin zu bewegen beginnt (was mit grösseren Mengen Benzol als der angegebenen regelmässig der Fall sein wird) und in die Nähe des Plattenrandes oder der Flüssigkeitsoberflächenschicht gelangt, reisst sofort die Scheibe ab. Dieser ganze Versuch scheint mir dafür zu sprechen, dass bei Adhäsionsplatten nicht die zur Trennung zweier Flüssigkeitsschichten von annähernder Fläche der Platte nöthige Kraft gemessen wird, sondern nur das Zusammenhaltungsbestreben einer, sich rings unter der Plattenperipherie hinziehenden Flüssigkeitsschicht, deren Durchmesser in der zur Platte parallelen Richtung wahrscheinlich gering sein wird. In letzterem Falle müsste man jene Schicht als Oberflächenschicht betrachten, und durch die Trennungsgewichte dürfte alsdann die Cohäsion der Oberflächenschicht gemessen werden. Nach Versuchen von Quincke (durch Messen der Dicke von Glasbelegen) erstreckt sich die Sphäre, innerhalb deren die Adhäsion wirkt, nur wenig über die Oberfläche von Glasplatten. Die Adhäsion der Platte wirkt nach dieser hinziehend und erzeugt augenscheinlich einen Verdichtungszustand

in der Nähe der Plattenoberfläche, der die Lostrennung an dieser Stelle nicht begünstigen muss. Dass trotzdem diese Lostrennung in der Nähe der Plattenoberfläche erfolgt, hat einmal seinen Grund in der Combinationswirkung des senkrecht zur Platte angreifenden Zuges der Trennungsgewichte und der lothrecht zur Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche gerichteten Oberflächenspannung, wie in der letzten Abhandlung (l. c. pag. 2561) gezeigt wurde, ist aber auch anderseits eine Stütze für die Quincke'schen Versuche und die aus denselben von jenem Autor hergeleitete Annahme eines sehr geringen Durchmessers der Anziehungssphäre von Glasplatten.

Die weitere Erklärung der gefundenen Relation würde einstweilen noch zu hypothetisch ausfallen. Nehmen wir aber an, dass wirklich ein constanter Theil der Cohäsion einer verhältnissmässig dünnen Schicht an der Flüssigkeitsoberfläche unter der Platte gemessen würde und die Veränderung der Trennungsgewichte der Veränderung jenes Theils der Cohäsion durch Erwärmung der Flüssigkeit proportional sei, so hat es einen besonderen Reiz, zu ersehen, dass mit Zugrundelegung des Newton'schen Gesetzes eine ziemlich einfache Erklärung für die beobachtete Relation der Abnahme der Trennungsgewichte zur Abnahme der specifischen Gewichte gegeben werden kann. Aus diesem Grunde möchte ich den Gang der Erklärung wenigstens andeuten. Zuerst kann man sich an Stelle der Trennung der Flüssigkeitsschichten unter der Platte eine Ebene gelegt denken. Dieselbe theilt die zu trennende Oberflächenschicht in zwei Hälften, deren gegenseitige Anziehung auf einander, wie schon gesagt, den Trennungsgewichten proportional sein soll. Die Lage der Trennungsebene wird bedingt durch die Grenze der Adhäsionswirkung (wie oben erörtert). 2) Die zu beiden Seiten der Trennungsebene auf einander anziehend wirkenden Massen werden durch die Molekelschichten dargestellt. Die Grösse der Anziehungskraft einer Molekelschicht auf die jenseits der Trennungsebene befindlichen anderen muss mit einer gewissen Entfernung von der Trennungsebene unmerklich werden. Man kann sich daher zu beiden Seiten der Trennungsebene einen Raum denken, innerhalb dessen die Anziehung der Molekeln für die Trennungsgewichte eben noch in Betracht kommt. 3) Durch die Ausdehnung der Flüssigkeit unter der Platte bei Erwärmung wird zu beiden Seiten der Trennungsebene ein der Ausdehnung umgekehrt, dem specifischen Gewicht direct proportionaler Antheil Masse der Molekelschichten aus dem Raum, in dem die Anziehung der Molekeln für die Trennungsgewichte noch merklich, weggeführt. Bezeichnet m eine durch x Molekelschichten dargestellte Masse, s_1 und s_2 das specifische Gewicht der kalten und erwärmten Flüssigkeit, so verhält sich offenbar m vor und nach der Erwärmung innerhalb des constant bleibenden Raumes der noch merklichen An-

ziehung auf die Trennungsebene, den es ausfüllt $= \frac{m_1 s_1}{m_1 s_2}$. Die Newton'sche Formel $g = \text{const} \frac{m_1 m_2}{r^2}$ ist bekannt. Statt m_1 und m_2 setzen wir bei den Temperaturen t_1 und t_2 die Ausdrücke $m_1 s_1$ resp. $m_2 s_1$ und $m_1 s_2$ resp. $m_2 s_2$. Dann ist das Verhältniss der gegenseitigen Anziehung bei t_1 und t_2 Grad:

$$\frac{\frac{m_1 s_1 \times m_2 s_1}{r_1^2}}{\frac{m_1 s_2 \times m_2 s_2}{r_2^2}} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^2 \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2,$$

und dieser Ausdruck, da er die Cohäsion bezeichnet,

$$= \frac{P_1}{P_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

wo P_1 und P_2 die Trennungsgewichte bedeuten. 4) Die beiden Massen m_1 und m_2 kann man sich in zwei Punkten zu beiden Seiten der Trennungsebene vereinigt, denken. Die gegenseitige Anziehung dieser zwei Punkte wird bestimmt durch die geradlinige Entfernung derselben, deren Quadrat jene Anziehung nach Newton umgekehrt proportional sein muss. Die geradlinige Entfernung der zwei Massenvereinigungspunkte hängt offenbar ab von dem Durchmesser des Raumes, den die Molekel einnimmt, denn mit letzterem steht die geradlinige Distanz der Molekelschichten von einander im directen Zusammenhang, und je grösser dieselbe bei gleich bleibender Masse zu beiden Seiten der Trennungsebene wird, um so weiter müssen, wie sich nachweisen lässt, die Massenvereinigungspunkte auseinander rücken. Setzen wir deren Entfernung also dem Durchmesser des Molekelraumes proportional, so ist damit zugleich ein Verhalten im umgekehrten Sinn der dritten Wurzeln aus den specifischen Gewichten ausgedrückt. Nun bedeutet in Formel 3) r offenbar die Entfernung der Massenvereinigungspunkte. Setzen wir nun $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = \left(\sqrt[3]{\frac{s_1}{s_2}}\right)^2$, wie eben begründet wurde, so erhalten wir

$$\left(\frac{s_1}{s_2}\right)^2 \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{8}{3}} = \frac{P_1}{P_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

d. h. die vermittelst einer Gleichung ausgedrückte, aufgefundene Relation der Abnahme der Trennungsgewichte mit den specifischen Gewichten.

403. C. Schall: Beziehungen zwischen den Capillarconstanten der Glieder homologer Reihen in Bezug auf das specifische Gewicht.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der letzten Abhandlung wurde gefunden, dass sowohl die Trennungsgewichte als auch die Steighöhe in einer Capillare von 1 mm Radius beim Erwärmen mit der achtdrittelsten Potenz der specifischen Gewichte abnehmen. Schon in der vorletzten Abhandlung verglich ich die Trennungsgewichte verschiedener Verbindungen bei Temperaturen, welche den Kochpunkten der Versuchssubstanzen unter 50 mm Quecksilberdruck entsprechen. Bei diesem Wärmegrade verhielten sich die Trennungsgewichte zweier Flüssigkeiten wie die achtdrittelste Potenz ihrer specifischen Gewichte. Doch konnte ich Ausnahmen von dieser Regel constatiren, und zwar stets in dem Falle, wo die Substanz eine Substitution durch eine stark negative Gruppe erfahren hatte. Das Trennungsgewicht fiel alsdann bedeutend geringer aus, als es die ebenerwähnte Relation forderte; auch zeigten derartige Verbindungen, wenn man sie in Tropfenform auf Glasplatten fallen und dann darüber hinfliessen liess, ein Bestreben, sich auf der Platte auszubreiten, wie dies z. B. in sehr hohem Grade bei dem Petroleum der Fall ist. Da nun für ein und denselben Körper Trennungsgewichte und Steighöhen mit Zunahme der Wärme sich nach der gleichen Relation zur Abnahme der specifischen Gewichte, vermindern, so war nach Analogie der Trennungsgewichte verschiedener Flüssigkeiten zu erwarten, dass sich die Steighöhen zweier Substanzen bei ihrem Kochpunkt verhalten würden wie die achtdrittelste Potenz ihrer beiderseitigen specifischen Gewichte bei diesem Wärmegrad. Diese Vermuthung hat sich denn auch, zunächst für die Alkohol- und Benzolreihe, als zutreffend erwiesen. Statt der Steighöhe a^2 bediene ich mich in Folgendem der von Schiff vorgeschlagenen Constante aus bald zu ersehendem Grunde. Dieselbe bedeutet die von der Längeneinheit des Umfangs der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand innerhalb einer Capillare getragene Anzahl Molekeln.

Schiff bezeichnet seine Capillarconstante mit:

$$N = 1000\,\frac{a^2 s}{2\,m} = 1000\,\frac{a^2}{2\,v} \quad [v = \text{Molekularvolumen},\ s = \text{spec. Gew.}] \quad \text{I.}$$

Diese Capillarconstante, resp. die ihr entsprechenden Werthe befinden sich in der folgenden Tabelle unter »N_{II} gefunden«. Die daneben stehende Rubrik »N_{II} corrigirt nach Volkmann« (Ann. Chem. Pharm. 228, S. 96, siehe auch diesbezüglich letzte Abhandlung) giebt[1]) N, wie es sich unter

[1]) In letzter Zeit ist eine Erwiderung von Schiff (Ann. d. Chem., Bd. 229, S. 199) gegen die Volkmann'sche Kritik erschienen.

Zuhülfenahme der nach erwähntem Autor beim Kochpunkt corrigirten Steighöhe a^2 berechnet. Die unter der Columne »N_{II} berechnet« stehenden Zahlen sind folgendermaassen erhalten worden. Wenn $N = 1000 \frac{a^2}{2v}$, so ist $\frac{N_1}{N_2} = \frac{a_1^2 v_2}{a_2^2 v_1}$. Setzt man nun $\frac{a_1^2}{a_2^2} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{8}{3}}$ für zwei verschiedene Substanzen beim Kochpunkt, wie es sich nach schon erwähnten Analogien vermuthen lässt, so ist

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{8}{3}} \frac{v_2}{v_1} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad \text{II.}$$

Durch diese Formel lässt sich, wenn das N des ersten Gliedes der Alkohol- oder Benzolreihe, vermittelst der Steighöhe a^2 und des specifischen Gewichts beim Kochpunkt, nach Formel I bekannt ist, das N der übrigen Glieder nach Formel II berechnen. Die erhaltenen Zahlen stehen unter der Columne »N_{II} berechnet«. Je nachdem man nun das N des ersten Gliedes der erwähnten homologen Reihen vermittelst der Schiff'schen oder nach P. Volkmann corrigirten Werthe von a^2 berechnet, erhält man zwei Ausgangspunkte zur Berechnung von N_{II}, die in zwei Tabellen, anlässlich der Benzolreihe unter $N_I = 27.3$ und $N_I = 28.8$ des Benzols verwerthet worden sind. Für die Alkoholreihe, wie für die Fettsäurereihe u. a. m. habe ich nur die Schiff'schen Werthe von a^2 benutzt, da diese eine grössere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung geben.

Substanz	v	s	N_{II} berechnet		N_{II} gef.	corrig. n. Volkm.
Toluol	117.97	0.7780	a) $N_I = 27.3$	b) $N_I = 28.8$		
			19.87	20.96	**20.1**	21.3
o-Xylol	139.91	0.7559	**15.51**	—	**16**	—
Aethylbenzol	138.95	0.7611	**15.91**	16.78	**16.2**	18.7
Mesitylen	162.4	0.7372	**12.50**	13.19	**12.6**	13.1
Cymol	184.46	0.7248	**10.28**	11.98	**10.4**[1])	12

Für die Alkoholreihe wurde das N des Aethylalkohols [= 38.4] als bekannt gesetzt:

Substanz	v	s	N_{II} ber.	N_{II} gef.
Methylalkohol	42.71	0.7475	57.83	59.8
Propylalkohol	81.28	0.7365	29.206	29.20
Isopropylalkohol	81.69	0.7329	28.2	28.68
Isobutylalkohol	101.63	0.7265	22.52	21.7
Isoamylalkohol	122.74	0.7154	18.89	17.4

---

[1]) Die uncorrigirten Schiff'schen Werthe sind der Uebersichtlichkeit halber fett gedruckt.

Für Wasser, welches als erstes Glied der Alkoholreihe betrachtet werden kann:

Substanz	v	s	N_{II} ber.	N_{II} gef.
Wasser	18.74	0.9581	264.72	337.16
Diisobutyl	184.49	0.6166	giebt als N_1 = 10.5 genommen	
Diisoamyl	231.31	0.6126	8.213	7.7

Ein sehr interessantes Verhalten zeigen die Fettsäuren. Gehen wir von dem N_1 der Propionsäure = 21.7 aus, so erhalten wir

Buttersäure	107.85	0.8141	15.98	16.4
Valeriansäure	130.2	0.7816	11.87	12.6

Diese Reihe zeigt vollständig die Gesetzmässigkeit der schon aufgeführten Reihen. Setzt man dagegen Essigsäure = N_1 = 30.6, so wird

Propionsäure	85.4	0.8635	17.7	21.7
Buttersäure	—	—	11.97	16.4
Valeriansäure	—	—	8.9	12.6

Hier fallen die berechneten N_{II} zu klein gegen die gefundenen aus. Nehmen wir Ameisensäure zu N_1, so ergiebt sich

Essigsäure	63.2	0.9471	26.92	30.6
Propionsäure	—	—	15.57	21.7
Buttersäure	—	—	10.53	16.4
Valeriansäure	—	—	7.83	12.6

Hier fallen die berechneten Werthe von N_{II} gegenüber den gefundenen noch kleiner aus. Bei fast allen angeführten Gliedern der Fettalkohol- und Benzolreihe finden wir die schon erwähnte Gleichung II bestätigt. In der Fettsäurereihe dagegen wird, im Falle wir Ameisen- oder Essigsäure, resp. deren Capillarconstante N als N_I nehmen, erhalten

$$N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{8/3} \frac{v_I}{v_{II}} <$$

anstatt $= N_{II}$; folglich für N_I und N_{II} die bekannten Ausdrücke gesetzt:

$$\frac{1000\, a_I^2}{2\, v_I} \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{8/3} \frac{v_I}{v_{II}} < \frac{1000\, a_{II}^2}{2\, v_{II}} \quad \text{oder} \quad a_I^2 \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{8/3} < a_{II}^2.$$

Es ist also als Grund des Ungleichungszeichens entweder a_I^2 gegen a_{II}^2 zu klein oder s_I gegen s_{II} zu gross, d. h. kleiner oder grösser als der betreffende Factor sein sollte, damit die mit ihm behaftete Substanz die nämliche Relation ihrer Capillarconstante N zu den Capillarconstanten der übrigen Glieder der homologen Reihe aufweise, wie z. B. ein Glied der Benzol- oder Alkoholreihe zu den übrigen. Zeigt also z. B. Benzol das ordnungsmässige, specifische Gewicht oder

die gehörige Steighöhe a^2, welche durch die Relation der Capillarconstanten (Gleichung II) verlangt wird, so ist dagegen a^2 oder s der Ameisen- und Essigsäure zu klein resp. zu gross zur Erfüllung der nachgewiesenen Relation. Ein Blick auf die von Schiff für den Kochpunkt einer Reihe von Substanzen bestimmten Steighöhen giebt sofort zu erkennen, dass einer kleineren Steighöhe meistens ein bedeutend grösseres Molekulargewicht entspricht. Leider hat man Substanzen mit polymerisationsfähiger Molekel, wie z. B. gewöhnlichen Aldehyd in diesem Zustande und als Paraldehyd bez. der Steighöhe noch nicht mit einander verglichen; sicher würde man die grössere Steighöhe bei dem gewöhnlichen Aldehyd beobachten. Liegt die Ursache der obigen Ungleichung nicht in einem zu kleinen a^2, sondern in einem grösseren als dem ordnungsmässigen specifischen Gewicht der Ameisen- und Essigsäure gegenüber den übrigen angeführten Fettsäuren, nun so lässt sich ebenfalls auf eine innere Condensation der Molekeln jener Anfangsglieder der Fettsäurereihe, bez. Bildung von grösseren Molekeln derselben schliessen, als sie dem Sinne der homologen Reihe entspricht. Dieser etwas umständliche Erklärungsversuch der bei den Fettsäuren beobachteten Erscheinung stellt sich unter Anwendung der Schiff'schen Constante viel kürzer dar. Nach der Bedeutung dieser Constante weisen, wenn man von der Benzol- und Alkoholreihe ausgeht, Ameisen- und Essigsäure eine im Verhältniss zu der capillar gehobenen Anzahl der übrigen Fettsäuremolekeln relativ geringere Zahl capillar gehobener Molekeln auf, als sie der gefundenen Relation gemäss sein sollte. Der Grund davon, dass in der Fettsäurereihe (entgegen der Benzolreihe z. B.) die Capillarattraction eine relativ geringere Zahl von Ameisen- und Essigsäuremolekeln als übrige Fettsäuremolekeln zu tragen vermag, liegt alsdann wohl in einer grösseren als der ordnungsmässigen Schwere der ersteren, liegt mit einem Wort darin, dass Essig- und Ameisensäuremolekel um weniger als ein, bezüglich zwei Methyle im Gewicht beim Kochpunkt von der Propionsäuremolekel verschieden sind; eine Vermuthung, die durch das von mir für beide Säuren aus den Verdampfungszeiten hergeleitete Molekulargewicht gestützt wird. Aus den Verdampfungsgeschwindigkeiten und dem Verhalten der Capillarconstante N dürfen wir also für Ameisen- und Essigsäure eine grössere Molekel annehmen, als sie denselben als Anfangsgliedern einer homologen Reihe in Bezug auf die übrigen Glieder derselben zukommen sollten. Es liegen nun Beobachtungen von P. de Heen vor (Essai de physique comparée, Bruxelles, F. Hayez, 1883, p. 34—35), welche die obige Annahme für jene Substanzen auch bei gewöhnlicher Temperatur zu constatiren scheinen. Wenn mit CP die specifische Wärme einer organischen Verbindung, multiplicirt mit ihrem Molekulargewicht, d. h. die Molekularwärme bezeichnet wird, mit n die Anzahl der Atome in der Molekel, so kann

man, analog wie bei den Gasen, CP — 2.4n als Arbeit auffassen, welche geleistet wurde durch Auseinanderrücken der Molekeln, indem sie ein bestimmtes Quantum Wärme aufnahmen, wobei für Flüssigkeiten die innere Arbeit als die Resultate nicht beeinflussend betrachtet werden soll. Nach den Versuchszahlen P. de Heen's wächst nun in der Alkoholreihe (l. c. S. 34) mit steigendem Molekulargewicht auch die durch CP — 2.4n bezeichnete Wärmemenge. In Berechnung der entsprechenden Werthe für die Fettsäurereihe (l. c. S. 36) nimmt de Heen das n des für Ameisen- und Essigsäure bis jetzt geltenden Molekulargewichts der sogenannten normalen Dampfdichte. Da dieses Molekulargewicht, wie wir oben annehmen durften, viel zu klein, so fällt auch das entsprechende n zu klein und demzufolge die zur Molekulararbeit verwendete, berechnete, relative Wärmemenge CP — 2.4n zu gross aus. De Heen erhält also das Umgekehrte wie bei der Alkoholreihe, ein Abnehmen jener Wärmemenge mit steigendem (bis jetzt angenommenen) Molekulargewicht. Betrachten wir schliesslich den Ausdehnungscoëfficienten der Glieder der Fettsäurereihe, so fällt sofort auf, dass, während bei anderen homologen Reihen, z. B. der Benzolreihe, das Anfangsglied mit kleinstem Molekulargewicht sich am stärksten ausdehnt, dies bei den Fettsäuren gerade umgekehrt ist[1]), und auch dieser Umstand spricht für eine grössere anormale Molekel der Ameisen- und Essigsäure beim Kochpunkt in flüssigem Zustande[2]). Ein ganz ähnliches Verhalten wie die Fettsäuren zeigen die Ester derselben. Nehmen wir die Aethylester der fünf aufgeführten Fettsäuren und Ameisen- oder Essigsäureäthylester als N_I, so finden wir bedeutend geringere Abweichungen wie bei den Fettsäuren selbst zwischen berechneten und gefundenen N_{II} der übrigen Fettsäureäthylester. Diesen geringeren Abweichungen analog weisen auch die Fettsäureester überhaupt schon nahe beim Kochpunkt eine normale Dampfdichte auf, und die Ausdehnungsverhältnisse der homologen Reihen derselben verhalten sich wie die oben erwähnten der Benzolreihe. Vom Propionsäureäthylester als N_I ab verschwinden auch hier die Abweichungen für die noch folgenden Aethylester.

---

[1]) Es lässt sich dies sehr bequem durch den Differentialquotienten $\frac{dV}{dt}$ darstellen, wie es von P. de Heen (l. c.) behufs anderer Zwecke in einer besonderen Tabelle ausgeführt ist.

[2]) Auch folgende Schlussfolgerung drängt sich auf. Das Doppelcarbonyl in der Oxalsäure hängt mit grosser Kraft zusammen, wie aus dem stabilen Charakter der Säure hervorgeht. Sollte nicht auch ein kleiner Theil dieser anziehenden Kraft erhalten bleiben können, wenn das Carbonyl an ein Alkyl von geringer Molekulargrösse gekettet wird? Dieser Krafttheil dürfte dann die Existenz von Gruppenmolekeln veranlassen.

	N_{II} berechnet	N_{II} gefunden
Propionsäureäthylester = N_I = 15.6 giebt:		
Buttersäureäthylester	12.16	12.6
Valeriansäureäthylester	9.83	10.8
Benzoësäureäthylester	13.85?	10.6?
Für Essigsäureäthylester = N_I = 20.2:		
Propionsäureäthylester	14.91	15.6
Buttersäureäthylester	11.63	12.6
Valeriansäureäthylester	9.4	10.8
Benzoësäureäthylester	13.55?	10.6?
Für Ameisensäureäthylester = N_I = 26.8:		
Essigsäureäthylester	18.89	20.2
Propionsäureäthylester	13.87	15.6
Buttersäureäthylester	10.8	12.6
Valeriansäureäthylester	8.73	10.8
Benzoësäureäthylester	12.31?	10.6?

Beim Benzoësäureäthylester scheinen die theoretischen Werthe von N_{II} den gefundenen noch am nächsten zu kommen, wenn Ameisensäureäthylester mit wahrscheinlich complicirtester Molekel als N_I gewählt wird. Vergleichen wir die Isobutylester der Fettsäuren statt der Aethylester, so verschwinden interessanter Weise die besprochenen Abweichungen völlig, und bei den Isoamylestern tritt das Umgekehrte ein, die berechneten N_{II} fallen grösser aus als die gefundenen, wenn Ameisensäureisoamylester als N_I genommen wird.

	N_{II} berechnet	N_{II} gefunden
Ameisensäureisobutylester = N_I = 15.8:		
Essigsäureisobutylester	12.66	12.8
Propionsäureisobutylester	10.67	10.2
Buttersäureisobutylester	8.71	8.5
Ameisensäureisoamylester = N_I = 13.3:		
Essigsäureisoamylester	11.16	10.6
Propionsäureisoamylester	9.43	8.8

Diese Erscheinung kann auf's beste dadurch erklärt werden, dass in der Reihe der Ameisensäure- und Essigsäureester selbst mit dem homolog ansteigenden Alkoholradical ein ebenfalls steigender Zerfall der Gruppenmolekel stattfindet. Untersuchen wir nun auf die bislang angewendete Weise die Esterreihe einer jeden Fettsäure bis zum Isoamylalkoholradical für sich, so fällt das beobachtete N_{II} irgend eines Gliedes einer Reihe stets um den gleichen Betrag w höher aus, als das aus dem N_I des ersten Gliedes berechnete N_{II}, so dass man die allgemeine Formel aufstellen kann $N_{II} = N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{\frac{8}{3}} \frac{v_I}{v_{II}} + w$. Auch der Factor w selbst, der für eine Reihe constant ist, bleibt es nicht

beim Uebergang von einer Reihe zur andern. Er beträgt für die Glieder der Ameisensäureesterreihe = 3.44, für die Essigsäureester = 2.35, für die Propionsäureester = 1.3, für die Buttersäureester = 0.83, Valeriansäurester = 0.76 und für die Benzoësäureester kann man w, so weit ich bis jetzt ersehe, = 0 setzen. Wenn wir, wie bei den Fettsäuren selbst den Summanden w für das berechnete Glied N_{II} als durch Dissociation von Gruppenmolekeln verursacht, auffassen können, so folgt ohne Weiteres: 1. Da die Capillarconstante N mit Aufstieg in den Reihen abnimmt, der zuaddirte Betrag w aber gleichbleibt, so muss derselbe im Verhältniss zu den N_{II} wachsen. 2. Da das grössere w der Ameisensäureester- und Essigsäureesterreihe zukommt, so nimmt die Dissociation innerhalb dieser Esterreihen beim Aufstieg in denselben weit schneller zu als in den Esterreihen der übrigen Säuren. Da nun Ameisen- und Essigsäureester mit atomarmem Alkoholradical eine complicirtere Molekel zeigen als ihr Verhältniss zu den Estern der übrigen Fettsäuren mit gleichem Alkoholradical, der gefundenen Relation gemäss, es verlangt (siehe die angeführten Abweichungen der Aethylester), so tritt der mit atomreicherem Alkoholradical stärkere Zerfall gerade bei den complicirteren Molekeln der Ameisen- und Essigester intensiver als bei den übrigen Fettsäureestermolekeln ein. Es werden daher für ein gewisses atomreicheres Alkoholradical der betreffende Ameisen- und Essigester bezw. ihre Gruppenmolekel bereits soweit zerfallen sein, dass das Verhältniss zu den Gruppenmolekeln der übrigen Fettsäureester mit gleichem Alkoholradical dem einer homologen Reihe wie der Benzolreihe gleichkommt. Wir werden dann Verhältnisse wie bei der letzteren Reihe finden, d. h. es wird sich jedes N_{II} aus dem N_I des Anfangsgliedes ohne Abweichungen berechnen lassen, wie ich dies für die Isobutylester der vier Fettsäuren gezeigt habe. Es ist indessen leicht einzusehen, dass schon bei den Isoamylestern (falls noch weiterer Zerfall von Gruppenmolekeln stattfindet) dies der Benzol- und Alkoholreihe gleiche Verhältniss durch den ungleichen Zerfall in den einzelnen Esterreihen jeder Fettsäure von neuem, und zwar nunmehr im umgekehrten Sinne der besprochenen Abweichungen gestört werden muss. Es fallen jetzt die berechneten N_{II} grösser aus als die gefundenen, wenn wir wiederum Ameisensäureisoamylester, resp. dessen N als Berechnungsausgangspunkt, als N_I wählen, wie es kurz vorher in einer kleinen Tabelle ausgeführt wurde. Es erübrigt nur noch die Tabelle, welche die Uebereinstimmung zwischen gefundener und nach der Gleichung $N_{II} = N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{\frac{8}{3}} \frac{v_I}{v_{II}} + w$ berechneter Capillarconstante vor Augen führt. Der Ausdruck $\frac{N_I \, v_I}{s_I^{\frac{8}{3}}}$ ist als Constante für jede Reihe speciell ausgeführt, ebenso der Werth des Summanden w.

	v.	s.	N_{II} ber.	N_{II} gef.
Ameisensäureester, const. = 2789.06, w = 3.44				
Ameisensäureäthylester . .	84.57	0.873	26.4	26.8
Ameisensäurepropylester .	108.73	0.8075	20.37	20.6
Ameisensäureisobutylester .	130.74	0.7784	16.21	15.8
Ameisensäureisoamylester .	153.21	0.7554	13.5	13.3
Essigester, const. = 3175.86 (Methylester), w = 2.35				
Essigsäureäthylester . . .	105.7	0.8306	20.67	20.2
Essigsäurepropylester . .	128.56	0.7916	15.6	15.6
Essigsäureisobutylester . .	152.51	0.7589	12.33	12.8
Essigsäureisoamylester . .	174.59	0.7429	10.58	10.6
Propionester, const. = 3394.54 (Methylester), w = 1.35				
Propionsäureäthylester . .	127.83	0.7961	15.76	15.6
Propionsäurepropylester .	150.7	0.7680	12.44	12.6
Propionsäureisobutylester .	173.54	0.7474	10.29	10.2
Propionsäureisoamylester .	196.95	0.7295	8.78	8.8
Butterester, const. = 2835.2 (Methylester), w = 0.83				
Buttersäureäthylester . .	150.25	0.7703	12.7	12.6
Buttersäurepropylester . .	173.85	0.7461	10.24	10.4
Buttersäureisobutylester .	197.66	0.7269	8.56	8.5
Valerianester, const. = 3710.5 (Methylester), w = 0.76				
Valeriansäureäthylester . .	172.99	0.7498	10.7	10.8
Valeriansäurepropylester .	196.82	0.7300	8.9	8.8
Benzoëester, const. = 2682.7 (Methylester), w = 0				
Benzoësäureäthylester . .	174.8	0.8561	10.14	10.6

Auch für die Jodide und Bromide der Fettkohlenwasserstoffe lassen sich, wenn das erste Glied der homologen Reihe bekannt ist, die übrigen Glieder aus diesem berechnen. Wie ich in einer der letzten Abhandlungen (diese Berichte XVII, S. 2572) gefunden und Anfangs dieser Abhandlung eingehend erörtert habe, verhalten sich vor und nach der Substitution negativer Gruppen die Trennungsgewichte ein und derselben Substanz nicht proportional der achtdrittelten Potenz des specifischen Gewichts der substituirten und unsubstituirten Verbindung, sondern die nach letzterer Relation berechneten Trennungsgewichte fallen zu hoch gegenüber den thatsächlich gefundenen aus. Es ist nun eigenthümlich, dass auch die Capillarconstante bei Eintritt negativer Gruppen[1]), speciell von Halogenatomen in eine Molekel erniedrigt wird, und zwar um so bedeutender, je schwerer das eintretende Halogenatom einen je bedeutenderen Theil von der Masse der ganzen Molekel es ausmacht. Dies lässt sich auf folgende Art erkennen. In

[1]) Auch die Fettsäuren und Fettsäureester kann man als Kohlenwasserstoffe mit substituirten, negativen Gruppen betrachten.

der Reihe der Alkyljodide z. B. ist sicher bei dem ersten Gliede der Gehalt an Halogen am grössten gegenüber dem an Kohlenwasserstoff. Mit jedem eintretenden Methyl, d. h. mit dem Aufstieg in der homologen Reihe muss sich der Halogen- gegenüber dem Kohlenwasserstoffgehalt vermindern. Durch diese Ursache wird daher die Capillarconstante von Glied zu Glied der Reihe stärker zunehmen, als es die Berechnung nach der Eingangs der Arbeit angeführten Gleichung II verlangt. Dies ist nun wirklich bei den Alkyljodiden und Bromiden der Fall. Sei w der Factor, mit dem die aus der Capillarconstante des Anfangsgliedes berechnete Capillarconstante des nächst höheren Gliedes noch multiplicirt werden muss, um gleich dem dafür thatsächlich gefundenen Werthe zu sein. Ist nun x_I die Anzahl der Kohlenstoffatome des Anfangsgliedes, x_{II} diejenige eines höheren Gliedes, so ist $x_{II} - x_I$ die Anzahl mehr eingetretener Kohlenstoffatome, resp. Methylgruppen für jenes höhere Glied. Dessen, aus dem Anfangsglied berechnete Capillarconstante muss dann, um die beobachtete zu erreichen, noch mit $w^{x_{II}-x_I}$ multiplicirt werden. Wir haben daher für die Alkyljodide die Formel

$$N_{II} = \frac{N_I \, v_I}{v_{II}} \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{\frac{5}{3}} . \, 1.342^{x_{II}-x_I},$$

wobei w = 1.342. Für die Alkylbromide ist w = 1.277.

Nehmen wir die Schiff'schen Beobachtungen[1]) und daraus die Werthe für Methyljodid zur Kenntniss der Capillarconstante N_I desselben, so haben wir:

	v	s	N ber.	N gef.
Aethyljodid	86.12	1.8106	15.01	14.7
Propyljodid	107.1	1.5821	11.3	12
Isobutyljodid	128.28	1.4335	9.73	9.9
Isoamyljodid	151.08	1.3098	8.72	8.2

Für die folgenden Bromide wurde Aethylbromid als Ausgangsglied genommen, da Methylbromid nicht untersucht war.

	v	s	N_{II} gef.	N_{II} ber.
Propylbromid . . .	97	1.2639	15.39	16.3
Isobutylbromid . . .	119.26	1.1456	12.30	13.1
Isoamylbromid . . .	138.63	1.0881	11.78	11

Auch aus Brombenzol kann man die Steighöhe für *o*-Bromtoluol berechnen unter Anwendung desselben Factors, da auch hier Vermehrung um ein Methyl eintritt. Wir haben für Bromtoluol N_{II} gefunden = 11, berechnet = 9.037 × 1.277 = 11.54. Die Zahlen für die Bromverbindungen stimmen nur leidlich. Als Ergebniss der Ab-

[1]) Gazz. chim. ital., t. 14, 1884.

handlung erhellt Folgendes: I. Die Steighöhen der ersten Glieder der Benzol- und auch der Alkoholreihe stehen beim Kochpunkt zu einander im Verhältniss der achtdrittelten Potenz der specifischen Gewichte, die Schiff'schen Constanten noch ausserdem im umgekehrten Verhältniss der Molekularvolumina, so dass, wenn man die Capillarconstante des einen Gliedes $N = \frac{1000 a^2}{2 v}$ der betr. homologen Reihen mit N_I, die des andern mit N_{II} bezeichnet, $\frac{N_I}{N_{II}} = \left(\frac{s_I}{s_{II}}\right)^{\frac{8}{3}} \frac{v_{II}}{v_I}$. — II. Die homologen Reihen der Fettsäuren, Fettsäureester und Alkylhalogene machen mit ihren ersten Gliedern eine Ausnahme von dieser Regel. In allen diesen Körpern ist eine stark elektronegative Gruppe vorhanden. Bei den Fettsäuren ist die Capillarconstante der Ameisen- und Essigsäure kleiner, als es die sub I gefundene Relation verlangt. Der Vergleich der Fettsäureester mit einem atomarmen Radical zeigt, wenn auch in geringerem Maasse, ebenfalls eine zu kleine Capillarconstante für Ameisen- und den entsprechenden Essigester. Nimmt man statt des atomärmeren Radicals, z. B. Aethyl, ein atomreicheres, z. B. Isobutyl, so verschwinden die beobachteten Abweichungen von der Relation sub I völlig und treten bei den Isoamylestern nunmehr im umgekehrten Sinne wieder auf, d. h. die Capillarconstante des Ameisensäureisoamylesters ist jetzt grösser, als sie der Relation sub I nach sein sollte. Vergleicht man die Glieder der Esterreihe einer Fettsäure mit homolog ansteigendem Alkoholradical unter sich, so findet man, dass zu der nach der Relation sub I aus der Constante des Anfangsgliedes berechneten Constante irgend eines der übrigen Glieder stets ein gleicher Betrag w addirt werden muss, so dass $N_{II} = N_I \left(\frac{s_{II}}{s_I}\right)^{\frac{8}{3}} \frac{v_I}{v_{II}} + w$. Dieser Betrag w bleibt constant innerhalb ein und derselben Fettsäureesterreihe, für verschiedene Reihen ist er verschieden, und zwar am grössten in der Ameisenesterreihe, bei den Valerianestern aber nahe = 0. — III. Alle diese Abweichungen bei den Fettsäuren und Fettsäureestern lassen sich befriedigend erklären durch die Annahme von Gruppenmolekeln, deren complicirteste der Ameisen- und Essigsäure angehören. Damit harmonirt auch das von mir aus den Verdampfungszeiten hergeleitete Molekulargewichtsverhältniss der Ameisensäure und Essigsäure zu den übrigen Fettsäuren, und zwar ebenfalls beim Kochpunkt und im flüssigen Zustande. — IV. Die Reihe der Alkylhalogene weist wie die Esterreihe einer Fettsäure einen Factor w auf, mit dem das aus N_I berechnete N_{II} multiplicirt werden muss. Dieser Factor ändert sich, wenn das Halogen sich ändert, bleibt das Halogen ungeändert, so wächst jener Factor w um die Potenz der Differenz der Kohlenstoffatomzahl zwischen dem

bekannten und zu berechnenden Glied. Alles in Allem kann man sich der Ansicht nicht verschliessen, dass die aus seinen bekannten Druckversuchen von Spring abgeleitete Vermuthung, die Aggregatzustände seien Polymerisationszustände der Materie, durch diese Arbeit befürwortet wird.

---

404. C. Schall: Ueber eine Relation der Molekeldurchmesser.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezeichnen m_I und m_{II} die Massen zweier verschiedener Molekeln, v_I und v_{II} die Räume, welche dieselben in den Flüssigkeiten, die durch sie gebildet werden, einnehmen, so verhalten sich offenbar s_I und s_{II}, die specifischen Gewichte jener Flüssigkeiten, welche specifischen Gewichte ja das Gewichtsverhältniss gleicher Volumina der liquiden Substanzen ausdrücken, folgendermaassen. Das Verhältniss der Schwere der beiderseitigen gleichen Volumina ist umgekehrt proportional den Grössen v_I und v_{II}, direct proportional m_I und m_{II}, denn je ausgedehnter der Raum einer Molekel im Vergleich zu einer andern, desto weniger gehen davon in ein bestimmtes Volumen, dessen Gewicht mit dem der constituirenden Molekel zunimmt. Es ist also $s_I/s_{II} = m_I v_{II}/m_{II} v_I$. Stellen wir uns den von der Molekel eingenommenen Raum als kugel- oder kubenförmig vor und bedeutet d die Axe der Kugel oder eine Seite des Cubus, so können wir offenbar den Ausdruck $v_{II}/v_I = d_{II}^3/d_I^3$ setzen. Wir haben nun:

$$\frac{s_I}{s_{II}} = \frac{m_I\, d_{II}^3}{m_{II}\, d_I^3} \quad \text{oder} \quad d_{II} = d_I \sqrt[3]{\frac{s_I\, m_{II}}{s_{II}\, m_I}} \quad . \quad . \quad . \quad (I).$$

In dieser Gleichung identificirt sich, wie leicht ersichtlich, das Verhältniss d_I/d_{II} mit dem der Entfernung der Molekelcentren von einander. Verbinden wir diese in der Vorstellung durch eine gerade Linie, so setzt sich letztere aus dem Durchmesser einer Molekel (eigentlich den Radien zweier Molekeln) und dem Abstande eines Punktes auf der Oberfläche einer zu dem entsprechenden Punkte auf der Oberfläche einer andern Molekel zusammen. Wäre nun das Abstandsverhältniss der Centren der Molekeln zweier verschiedener Substanzen proportional dem Verhältniss der Durchmesser oder richtiger Axen der Molekeln beider Substanzen, so würden wir für dieses letztere ebenfalls den Ausdruck d_I/d_{II} setzen können.

Aus den Reibungscoëfficienten der Gase und vermittelst Untersuchungen über die Transpiration von Dämpfen lässt sich auf bald zu ersehende Weise das Verhältniss der Axenlängen der Dampfmolekeln zu einander bei der Temperatur des Kochpunktes unter Atmosphärendruck der zu dem Dampf gehörigen Flüssigkeit berechnen. Dabei ergiebt sich sofort eine bestimmte Relation und diese Relation der Axenlängen der Molekeln zu einander erhalte ich ebenfalls, wenn ich für gewisse homologe Reihen flüssiger Substanzen das Verhältniss d_I/d_{II} beim Kochpunkt als das der Axenlängen der Molekeln betrachte und nach Gleichung I berechne, mithin bei jenen Reihen das Verhältniss der Axenlängen der Molekeln als proportional dem Verhältniss der Distanz ihrer Centren von einander annehme. In Berechnung des Verhältnisses d_I/d_{II} benutze ich die bekannten specifischen Gewichte des Kochpunkts und die gebräuchlichen Molekulargewichte, wie sie die Dampfdichten der Glieder jener Reihen schon wenige Grade über den Kochpunkt der Flüssigkeit bestätigen. Es steht demnach in der folgenden Tabelle unter der Rubrik m die Angabe des gebräuchlichen Molekulargewichts unter s die des specifischen Gewichts beim Kochpunkt unter Atmosphärendruck. Unter d_I/d_{II} finden sich diejenigen Zahlen, welche sich ergeben, wenn man, von der zuerst aufgeführten Substanz in jeder Quer- oder Horizontalabtheilung ausgehend, deren Molekelaxenlänge $d_I = 1$ setzt und dann die der nachfolgenden Verbindungen vermittelst Gleichung I berechnet. Die drei letzten mit

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}},\ \sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}}\ \text{und}\ \sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

überschriebenen Columnen deuten zugleich die aufgefundene Relation der Axenlängen der Molekeln zu einander an. Diese verhalten sich bei den Gliedern gewisser homologer Reihen im flüssigen Zustande bei Kochpunkt unter Atmosphärendruck wie die Quadratwurzeln aus den Molokulargewichten der normalen Dampfdichten. Demzufolge bedeutet für jede Substanz die zugehöriger Zahl unter der mit

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

bezeichneten Spalte den Werth, welchen das Verhältniss der Quadratwurzel aus ihrem Molekulargewicht und aus dem der in betreffender nummerirter Horizontalabtheilung zuerst aufgeführten Verbindung (diese Wurzel = 1 gesetzt) liefert. Analog die Deutung der Ziffern unter den Rubriken

$$\sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}}\ \text{und}\ \sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}.$$

Jene Ziffern signalisiren ebenfalls eine neue Relation der m_{II} Axenlängen halogensubstituirter Molekeln organischer Substanzen.

Tabelle I.

Name	m	s	d_I/d_{II}	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$
1. Benzol . . .	78	0.8111	1	1		
Toluol	92	0.7780	1.071	1.074		
Xylol	106	0.7559	1.158	1.166		
(Aethylbenzol) .	(106)	(0.7611)	(1.123)	(1.166)		
Mesitylen . . .	120	0.7372	1.192	1.240		
Cymol	134	0.7248	1.243	1.311		
2. Propionsäure .	74	0.8635	1	1		
Buttersäure . .	88	0.8141	1.08	1.09		
Valeriansäure .	102	0.7816	1.151	1.174		
3. Methylformiat .	60	0.9566	1	1		
Aethylformiat .	74	0.8731	1.106	1.11		
Propylformiat .	88	0.8074	1.202	1.21		
Isobutylformiat .	102	0.7784	1.28	1.30		
4. Methylacetat .	74	0.8826	1	1		
Aethylacetat . .	88	0.8294	1.082	1.09		
Propylacetat .	102	0.7918	1.154	1.17		
Isobutylacetat .	116	0.7589	1.222	1.25		
5. Chloroform . .	119.5	1.4081	1	1		
Chlorkohlenstoff	154	1.4802	1.070		1.065	
Bromoform . .	253	2.219	1.103			1.098

Aus vorliegender Tabelle ersieht man die nahe Uebereinstimmung der unterhalb d_I/d_{II} befindlichen Werthe mit den unter

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

u. s. w. stehenden. Für sämmtliche in der Tabelle angeführten Substanzen, von der Valeriansäure an abwärts, erhielt man aus den Reibungscoëfficienten ihrer gesättigten Dämpfe für die Temperatur des Kochpunkts der entsprechenden Flüssigkeit unter Atmosphärendruck dasselbe Verhältniss der Axenlängen der Molekeln $= d_I/d_{II}$, wie es in der vorliegenden Tabelle aufgeführt ist. Ehe ich aber zu den Arbeiten L. Meyer's, O. Schumann's und Victor Steudel's übergehe, erübrigt es, an dieser Stelle einer Arbeit von A. Naumann zu gedenken (Ann. Chem. Pharm. 75, 597). Die Formel von E. O. Meyer

zur Bestimmung des Reibungscoëfficienten von Gasen ist, wie bekannt,

$$\eta = \frac{m u}{r^2 \pi},$$

und daraus die von Naumann für das Verhältniss der Molekulardurchmesser abgeleitete

$$\frac{r_I}{r_{II}} = \sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}} \sqrt[4]{\frac{m_I \tau_I}{m_{II} \tau_{II}}}.$$

Naumann hat für τ (= Grad der absoluten Temperatur) = 0 und für die bekannten neunzehn von Graham zuerst auf den Reibungscoëfficienten untersuchten gasförmigen Substanzen das Verhältniss der Molekeldurchmesser berechnet, sagt aber am Schluss seiner Abhandlung, dass sich einfache, gesetzmässige Beziehungen bei der von ihm gewählten Temperatur nicht erkennen lassen. Dies spricht um so eher für meine Vermuthung, dass beim Kochpunkt oder bei Temperaturen, bei denen, gleicher Druck vorausgesetzt, die verflüssigten Gase zu sieden anfangen, die Axenlängen der Molekeln sich verhalten wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten. Ich rechnete daher zuvörderst das Verhältniss r_I/r_{II} der Naumann'schen Formel für die absolute Temperatur des Kochpunkts unter einer Atmosphäre Druck = τ um. Die Werthe für letzteren Factor lieferten mir die Bestimmungen von Olscewsky und Wroblewsky. Unter den erwähnten neunzehn Gasen sind nur vier homologen Reihen angehörige. Ich theilte daher die übrigen in nummerirte Gruppen ein mit möglichst naheliegendem Kochpunkt bei gleichem Drucke (falls Angaben über den Kochpunkt bei Atmosphärendruck nicht zu erlangen waren) und verglich die Glieder jener Gruppen in Bezug auf das Verhältniss der Längen der Molekelaxen mit dem jeweiligen Anfangsglied, dessen Molekelaxenlänge = 1 gesetzt wurde, ganz wie in der bereits aufgestellten Tabelle. In der folgenden stehen unter m das Molekulargewicht, unter $\sqrt{m}$ die Wurzeln daraus, unter τ die absoluten Kochpunkte für jede Gruppenabtheilung bei gleichem Druck, unter d_I/d_{II} (Naumann) das Verhältniss der Molekelaxenlängen die des Wasserstoffs = 1 und $\tau = 0$ gesetzt. Die hier erhaltenen Zahlen zeigen mit geringer Abweichung einzelner Fälle dasselbe Verhältniss zu einander wie die unter

$$\frac{d_I \tau_I}{d_{II} \tau_{II}}$$

stehenden. Die Rubriken $d_I \tau_I / d_{II} \tau_{II}$ und

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

haben die Bedeutung der dritten und vierten Columne der letzten Tabelle.

Tabelle II.

Name	Formel	m	$\sqrt{m}$	τ	d_I, d_{II} (Naumann)	$\frac{d_1 \tau_1}{d_2 \tau_2}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$
1. Methylchlor.	CH_3Cl	50.5	7.106	251° C.	2.01	1	1
Aethylchlor.	CH_3CH_2Cl	64.5	8.031	287° C.	2.23	1.147	1.130
2. Sumpfgas .	CH_4	16	4	120° C. ca. [1]	1.48	1	1
Aethylen . .	C_2H_4	28	5.291	172° C. ca. [2]	1.78	1.317	1.323
3. Sauerstoff .	O_2	32	5.657	90—91° C. [3]	1.32	1	1
Stickstoff . .	N_2	28	5.291	81.5° C. [4]	1.37	1	0.94
Kohlenoxyd	CO	28	5.291	92° C.	1.37	1.04	0.94
Stickoxyd .	NO	30	5.477	?	1.37	1.04	0.97
4. Chlor	Cl_2	71	8.426	241° C.	1.95	1	1.053
Schwefliges Säureanhydrid	SO_2	64	8	265° C.	1.95	1.025	1
5. Cyan	C_2N_2	52	7.211	250° C.	2.10	1	1
Methyläther	C_4H_6O	46	6.782	254° C.	2.08	0.99	0.94
6. Kohlens.-anhydrid .	CO_2	44	6.633	193° C.	1.65	1	1
Stickoxydul	N_2O	44	6.633	183° C.	1.65	0.95	1
Salzsäuregas	HCl	36.5	6.041	195° C. ca.	1.59	0.963	0.911
7. Schwefelwasserstoff	H_2S	34	5.831	201° C.	1.71	1.05	0.900
8. Wasserstoff	H_2	2	1.414	60° C. [5]	1	1	1
Ammoniak .	NH_3	17	4.123	234° C.	2.22	2.32	2.92

Aus Tabelle II ersehen wir wiederum neue Belege für die bereits mitgetheilte Relation der Molekelaxenlängen der Glieder homologer Reihen [Methyl- und Aethylchlorid, Sumpfgas und Aethylen]. Nur handelt es sich diesmal um die Molekeln im dampfförmigen Zustande

[1]) Wroblewsky, diese Berichte XVII, Ref. 412.

[2]) Olscewsky, diese Berichte XVII, Ref. 401.

[3]) Wroblewsky, diese Berichte XVII, Ref. 248, auch Olscewsky, diese Berichte XVII, 401.

[4]) Ibid.

[5]) Mills, diese Berichte XVII, Ref. 521.

allerdings für einige (wie beim Sauerstoff z. B.) bei der Temperatur des Kochpunkts im flüssigen Zustande unter Atmosphärendruck. Jedenfalls lässt sich durch Betrachtung der Tafel der Schluss entnehmen, dass die aufgefundene Relation der Molekelaxenlängen auch noch in weiteren Grenzen als für die Glieder homologer Reihen allein gültig ist. Die folgenden Tabellen sind nach den Arbeiten von L. Meyer und O. Schumann (Pogg. Ann. [2] XIII, 1) sowie Victor Steudel's (Pogg. Ann. [2] XVI, 370) entworfen worden, welche Forscher für eine Reihe von organischen Verbindungen den Reibungscoëfficienten der gesättigten Dämpfe bei 760 mm Druck bestimmten unter der Voraussetzung, dass, 20° C. über dem Kochpunkt die Dichte normal, unterhalb desselben der Ausdehnungscoëfficient $\alpha' = 0.004$ sei. In der folgenden Tabelle steht unter der Rubrik: 760 mm Dr. der Kochpunkt, unter Q befinden sich die Verhältnisszahlen, welche angeben den Querschnitt der relativen Summe von Molekeln, die innerhalb je eines Cubikcentimenter Dampfes der untersuchten Flüssigkeit vorhanden sind, und zwar habe ich die in den Originalarbeiten fünfstelligen Zahlen unter Q um zwei Ziffern gekürzt. Werden nun diese Zahlen mit dem Ausdruck $(1 + \alpha\vartheta)$, worin ϑ gleich dem Kochpunkt bei 760 mm Dr., multiplicirt, so erhält man die Werthe unter Ueberschrift $r^2\pi$ in der Tabelle, d. h. die relativen Zahlen für die Querschnitte einer stets gleichen Anzahl Molekeln im dampfförmigen Zustande und beim Kochpunkt unter 760 mm Druck. Die Querschnitte einer gleichen Anzahl Molekeln verhalten sich aber wie die Querschnitte der einzelnen Molekeln selbst und nimmt man letztere als kugelförmig an, so werden erstere zu grössten Kreisen, deren Durchmesser sich wie die Axenlängen der zugehörigen Molekeln verhalten. Die relativen Zahlen für die Werthe der Durchmesser oder Axenlängen sind daher mit 2_r überschrieben und analog den Werthen d_I/d_{II} in Tabelle I. Auch hier ist 2_r für die zuerst angeführte Substanz jeder nummerirten Horizontalabtheilung = 1 gesetzt und die übrigen Verbindungen der Abtheilung sind danach berechnet worden. Die so erhaltenen Ziffern stehen mit Ausnahme der Gruppe der Ameisenester unter $2_{r_{II}}$. Daneben berechnete ich sämmtliche Durchmesser oder Axenlängen von der des Methylformiats = 1 ausgehend und stellte sie unter 2_{r_I} zusammen. Die Bedeutung von

$$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$$

ist aus Tabelle I klar.

Tabelle III.

Name	760 mm Dr.	Q	$r^2\pi$	m	$2r_{I}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$2r_{II}$	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$
1. Ameisensaures Methyl . .	32.3° C.	251	281	60	1	1	—	—
» Aethyl . .	54.4°	306	367	74	1.14	1.11	—	—
» Propyl . .	81.0°	314	407	88	1.20	1.21	—	—
» Isobutyl .	97.9°	306	415	102	1.22	1.30	—	—
» Amyl . .	123.2°	336	487	116	1.32	1.39	—	—
2. Essigsaures Methyl . . .	57.6°	303	367	74	1.14	1.11	1	1
» Aethyl . . .	77.1°	330	423	88	1.23	1.21	1.06	1.09
» Propyl . . .	100.4°	327	448	102	1.26	1.30	1.11	1.17
» Isobutyl . . .	116.3°	352	502	116	1.34	1.39	1.18	1.25
» Amyl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Propionsaures Methyl . .	79.9°	318	411	88	1.21	1.21	1	1
» Aethyl . .	98.3°	340	462	102	1.28	1.30	1.06	1.07
» Propyl .	122.2°	353	510	116	1.35	1.39	1.12	1.15
» Isobutyl . .	136.8°	348	522	130	**1.36**	**1.47**	**1.13**	**1.21**
» Amyl . . .	160.2°	365	579	144	**1.44**	**1.55**	**1.19**	**1.28**
4. Buttersaures Methyl . . .	102.3°	328	451	102	1.27	1.30	1	1
» Aethyl . . .	119.8°	339	488	116	1.32	1.39	1.04	1.07
» Propyl . . .	142.7°	346	526	130	**1.37**	**1.47**	**1.08**	**1.13**
» Isobutyl . .	156.9°	352	554	144	**1.40**	**1.55**	**1.10**	**1.19**
» Amyl . . .	178.6°	382	632	158	**1.50**	**1.62**	**1.18**	**1.25**
5. Isobuttersaures Methyl . .	92.0°	348	465	102	1.29	1.30	1	1
» Aethyl . .	110.2°	371	519	116	1.36	1.39	1.06	1.07
» Propyl . .	135.0°	369	551	130	1.40	1.47	1.09	1.13
» Isobutyl .	146.5°	372	571	144	**1.43**	**1.55**	**1.11**	**1.19**
» Amyl . .	169.0°	385	623	158	**1.49**	**1.62**	**1.16**	**1.25**
6. Valeriansaures Methyl . .	116.7°	337	481	112	1.31	1.39	1	1
» Aethyl . .	134.3°	342	510	130	**1.35**	**1.47**	1.03	1.06
» Propyl . .	135.9°	361	567	144	**1.42**	**1.55**	1.09	1.11
» Isobutyl .	168.7°	399	399	158	**1.52**	**1.62**	1.16	1.17

Von sämmtlichen angegebenen Ameisensäureestern und Essigsäureestern von Propionsäure, Isobuttersäure, Buttersäureestern (bis zum Propylester gerechnet, buttersaures Propyl ausgenommen), valeriansaures Methyl noch mit eingerechnet, stehen die Molekulardurchmesser auf den des ameisensauren Methyls (= 1 gesetzt) bezogen, für die Dämpfe beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck im Verhältniss der Wurzeln aus den Molekulargewichten, d. h. wenn man den Grad experimenteller Genauigkeit der angezogenen Untersuchungsmethoden berücksichtigt. Bei sämmtlichen eben nicht genannten Estern (Propionsäure, Buttersäure vom Propylester an, Valeriansäure vom Aethylester an gerechnet) finden Abweichungen zwischen den theoretisch angenommenen und berechneten Werthen statt, die aber eine gewisse Constanz und ein stetes Minus der berechneten gegenüber den angenommenen Werthen aufweisen und dadurch erklärt werden könnten, dass vielleicht für die höher siedenden Ester schon tiefer als 20^0 über den Siedepunkt die normale Dichte beginnt, denn dann wird, wie aus den Berechnungen der angeführten Autoren zu ersehen, Q grösser und nähert sich das Verhältniss von 2_r dem theoretisch abgeleiteten. Für gleiche Molekulargewichte scheint auch 2_r gleich zu sein (die Abweichungen der 2. Decimale fallen in die Kategorie der Versuchsfehler). Für die von mir gestellte Frage giebt aber die folgende Tabelle die Entscheidung, wo in jeder der nummerirten Horizontal- oder Querabtheilungen die Molekulardurchmesser der einzelnen Substanzen ebenfalls auf den der ersten (= 1 gesetzt) bezogen wurden. Die Kochpunkte unter Q sind fortgelassen, da ich die Werthe von $r^2\pi$ in den angezogenen Arbeiten direct angegeben fand.

(Siehe die Tabellen auf Seite 2060 und 2061.)

Ich glaube, dass die Anzahl aufgeführter Stoffe genügt, um folgende Sätze auszusprechen. 1) Die Moleculardurchmesser der Dämpfe verschiedener homologer Flüssigkeiten beim Kochpunkt unter Atmosphärendruck verhalten sich wie die Wurzeln aus den Moleculargewichten. 2) Nach Substitution schwerer Atome an Stelle von leichteren (Tabelle III, Abth. 9. 10. 11. 12. fettgedruckte Zahlen) und wahrscheinlich nach Verkettung von zwei Kohlenstoffatomen (Abth. 1, Aethylalkohol) verhalten sich die Moleculardurchmesser der Dämpfe unter obigen Bedingungen wie die vierten Wurzeln, mit wachsender Schwere der eingetretenen Atome wie die achten, resp. zwölften Wurzeln (Abth. 10). Wenn man sich die letzte Tabelle in dieser Beziehung genauer ansieht, wird man finden, dass bei Vermehrung der Molekelmasse um das Gewicht eines Chloratoms die Molekeldurchmesser im Verhältniss der vierten Potenzen (Tab. III, Abth. 9 und 11) um ein Brom für ein Chlor im Verhältniss der achten Potenzen (Abth. 10), um zwei Brom für zwei Chlor im Verhält-

Tabelle III.

Name	Formel	$r^2\pi$	m	2 r	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[12]{\frac{m_I}{m_{II}}}$
1. Methylalkohol	$CH_3 . OH$	282	32	1	1	—	—	—
Aethylalkohol	$C_2H_5 . OH$	327	46	**1.08**	1.200	**1.09**	—	—
Propylalkohol	$C_3H_7 . OH$	361	60	1.42	1.37	—	—	—
Butylalkohol	$C_4H_9 . OH$	433	74	1.56	1.52	—	—	—
2. Isopropylalkohol	$C_3H_7 . OH$	332	60	1	1	—	—	—
Isobutylalkohol	$C_4H_9 . OH$	425	74	1.11	1.13	—	—	—
3. Propylchlorid	$C_3H_7 . Cl$	384	78.5	1	1	—	—	—
Butylchlorid	$C_4H_9 . Cl$	443	92.5	1.07	1.08	—	—	—
4. Isopropylchlorid	$C_3H_7 . Cl$	380	78.5	1	1	—	—	—
Isobutylchlorid	$C_4H_9 . Cl$	431	92.5	1.07	1.08	—	—	—
5. Aethylbromid	$C_2H_5 . Br$	366	109	1	1	—	—	—
Propylbromid	$C_3H_7 . Br$	406	123	1.05	1.06	—	—	—
6. Isopropylbromid	$C_3H_7 . Br$	410	123	1	1	—	—	—
Isobutylbromid	$C_4H_9 . Br$	455	137	1.053	1.055	—	—	—
7. Methyljodid	$C_2H_5 . J$	352	142	1	1	—	—	—
Aethyljodid	$C_3H_5 . J$	392	156	1.055	1.048	—	—	—
Propyljodid	$C_3H_7 . J$	439	170	1.12	1.09	—	—	—
Butyljodid	$C_4H_9 . J$	490	184	1.17	1.14	—	—	—

Name	Formel	$r^2\pi$	m	2r	$\sqrt{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[4]{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[8]{\frac{m_I}{m_{II}}}$	$\sqrt[12]{\frac{m_I}{m_{II}}}$
8. Isopropyljodid	$C_3H_7 . J$	441 $\left(\frac{461}{441}\right)$	170	1	1	—	—	—
Isobutyljodid	$C_4H_9 . J$	481	184	1.044	1.040	—	—	—
9. Chloroform	$CH . Cl_3$	385	119.5	1	1	—	—	—
Chlorkohlenstoff	$C . Cl_4$	435	154	**1.063**	1.135	**1.068**	—	—
Bromoform	$CH . Br_3$	471	253	**1.106**	1.455	—	**1.098**	—
10. Aethylenchlorid	$CH_2 . Cl$ $CH_2 . Cl$	406	99	1	1	—	—	—
Aethylenchlorobromid	$CH_2 . Cl$ $CH_2 . Br$	448	143.5	**1.048**	1.204	—	**1.048**	—
Aethylenbromid	$CH_2 . Br$ $CH_2 . Br$	446	188	**1.048**	—	—	—	**1.055**
11. Aethylenchlorid	$CH_2 . Cl$ $CH_2 . Cl$	406	99	1	1	—	—	—
Aethylidentrichlorid (Chlormethyl-Methylenchlorid)	$CH_2 . Cl$ $CH . Cl_2$	458	134.5	**1.062**	1.165	**1.070**	—	—
12. Aethylidenchlorid	$CH . Cl_2$ ¦ CH_3	397	99	1	1	—	—	—
Trichloräthyliden (Methylchloroform)	$C Cl_3$ ¦ CH_3	412	134.5	**1.019**	1.165	—	**1.019**	—

niss der zwölften Potenzen (Abth. 10), um drei Brom für drei Chlor im Verhältniss der achten Potenzen (Abth. 9), um ein Jod [1]) für ein Chloratom im Verhältniss der zwölften Potenz sich verhalten. Bei den zwei letztangeführten Substitutionen war nur ein Kohlenstoffatom, in allen übrigen Fällen waren zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome in der, Bestandtheile austauschenden, Molekel vorhanden. Bei den zwei letztangeführten Substitutionen ist daher das Verhältniss der Molekelaxenlänge vor und nach der Substitution, das Verhältniss einer niederen Potenz aus den Moleculargewichten in beiden Zuständen, in den zuerst betrachteten Fällen ist jenes Verhältniss durchgängig das einer höheren Potenz. Bei diesem Umstande ist die Zunahme der Axenlänge nicht so bedeutend, wenn das Molekulargewicht sich vergrössert. Wir können daher sagen: Im Ganzen wächst der Durchmesser in allen betrachteten Fällen um so weniger, je grösser die in die Molekel eintretende Atommasse und was die zwei letzt angeführten Substitutionen betrifft, je grösser die Masse im Anziehungscentrum der Molekel sein wird (zwei Kohlenstoffatome gegen eines, wie schon erwähnt). Dies Alles weist auf die Existenz einer anziehenden Kraft zwischen den Atomen hin, welche mit der Masse zunimmt. Denn bei Eintritt eines schweren Atoms in die Molekel an Stelle eines leichteren kann die gegenseitige Anziehung innerhalb der Molekel in dem Masse grösser werden, dass sie eine gegenseitige Annäherung der sich bewegenden Bestandtheile der Molekel und damit eine Tendenz zur Verkürzung ihrer Axe hervorbringt, welche Tendenz bei gleichzeitiger Vergrösserung der Axe durch Vermehrung der Molekelmasse, das Maass der Vergrösserung einschränkt. Ist diese Erklärung zutreffend so wird auch diese Tendenz zur Verkürzung der Molekelaxe vermehrt werden, mit der Masse des Kerns, den die Molekel besitzt.

[1]) Isobutylchlorid, $r^2\pi = 431$, $m_I = 92.5$ und Isobutyljodid, $r^2\pi = 481$, $m_{II} = 184$ liefern das Verhältniss $d_I : d_{II}$ oder $2r_I : 2r_{II} = 1 : 1,056 = \sqrt[12]{\frac{m_I}{m_{II}}}$ (siehe Tab. IV, Abth. 4 und 8).

405. C. Schall: Relation der Ausdehnung einiger Substanzen im Gas-, Dampf- und Flüssigkeitszustand zur absoluten Temperatur.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn p den Druck bedeutet, den ein Gas vom Volumen v ausübt, m die Masse, n die Zahl der in dem Volumen enthaltenen Molekeln und u den bekannten Mittelwerth der Geschwindigkeit derselben vorstellt, so gilt die Relation: $p = \frac{1}{3} n m u^2$. Betrachten wir das Mariotte'sche Gesetz für vollkommene Gase als genau, so ist:

$$\frac{p_I}{p_{II}} = \frac{v_I}{v_{II}} = \frac{u_I^2}{u_{II}^2} = \frac{T_I}{T_{II}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad I$$

wenn T = absolute Temperatur. Dieser Gleichung folgen die vollkommenen Gase bekanntlich nur angenähert und gar nicht mehr in der Nähe ihres Condensationspunktes, wo sie zu Dämpfen werden. Man weiss, dass die Dämpfe der Flüssigkeiten, wenn man sie überhitzt, sich bis zu einem bestimmten Wärmegrad stärker ausdehnen als die vollkommenen Gase. Bei jenem Wärmegrad wird die Ausdehnung der Dämpfe gleich der der Gase. Die daselbst erreichte, auf Luft bezogene, relative Dichte bleibt alsdann constant, sie wird für gewöhnlich normal, wie man zu sagen pflegt. Unterhalb der normalen Dichte habe ich nun beobachtet, dass die Dichten irgend eines Dampfes, bei Atmosphärendruck genommen, sich angenähert umgekehrt wie die Quadrate der absoluten Temperaturen, bei welchen die Dichten ausgeführt wurden, verhalten. Also:

$$\frac{D_I}{D_{II}} = \frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{T_{II}}{T_I}\right)^2, \text{ oder } D_{II} = D_I \left(\frac{T_I}{T_{II}}\right)^2, \text{ oder } T_{II} = T_I \left(\frac{D_I}{D_{II}}\right)^{1/2} \quad . \; . \quad II.$$

Während also die Gasvolumina sich wie die absoluten Temperaturen verhalten (Gl. I), sind die Dampfvolumina im überhitzten Zustande den Quadraten der absoluten Temperaturen proportional. Letztere Relation gilt indessen nur im Grossen und Ganzen. Die Dämpfe nehmen in der Nähe des flüssigen Aggregatzustandes rascher nach einem gewissen Temperaturgrade hin, von da an immer langsamer an Volumen zu. Betrachtet man das ganze Temperaturintervall von der Dichte an in der Nähe des Kochpunkts der zum Dampf gehörigen Flüssigkeit bis zur normalen Dampfdichte, so gleicht sich die raschere gegen die langsamere Volumzunahme ziemlich aus. In der folgenden Tabelle I ist für Ameisen- und Essigsäure, von der Dampfdichte in der Nähe des Kochpunktes = D_I bei $T_I{}^0$ ausgehend und diese als bekannt setzend, die Dampfdichte irgend einer höheren Temperatur (= D_{II} bei $T_{II}{}^0$) bis zur normalen Dichte hin berechnet worden und zwar nach der mittleren Gleichung II. Bei den von Cahours ausgeführten und in der Tabelle angegebenen Dichten der

Essigsäure sieht man die bedeutendste Abweichung von der angenommenen Relation, d. h. zwischen berechneter und gefundener Dichte ziemlich in der Mitte zwischen Kochpunkt der Essigsäure und normaler Dichte, bei 160° C. stattfinden. Es ist dies ein Beweis für die berührte, unregelmässige Volumzunahme der Dämpfe von Grad zu Grad, während für das Intervall: Kochpunkt und normale Dichte die durch die Gleichung II ausgedrückte Relation hervortritt. Dieselbe verträgt sich daher recht wohl mit der Dissociationstheorie, wie sie Naumann entwickelt hat (Ann. Chem. Pharm. 1867, Spplmtbd. V, p. 356). In Tabelle II steht unter jeder Substanz die normale Dichte (= D_{II}) oder diejenige des vollkommenen Zerfalls bei dissociationsfähigen Körpern. Ist nun unterhalb der Temperatur derselben möglichst nahe dem Kochpunkt der dem Dampf zugehörigen Flüssigkeit eine Dichte (= D_I) und entsprechende Temperatur, bei der jene genommen (= T_I), bekannt, so lässt sich der Temperaturgrad (= T_{II}) berechnen, wo jene normale Dichte oder die des vollkommenen Zerfalls eintritt und zwar nach der dritten Gleichung II. Die berechnete Temperatur steht in der letzten Spalte, in den ersten Columnen die für die annähernd normalen Dichten von verschiedenen Autoren gefundenen Temperaturen. Zieht man in Betracht, wie schwer es ist (wegen der langsamen Dichteabnahme) den Temperaturgrad, wo die normale Dichte eintritt, genau festzustellen, so wird man bei Betrachtung von Tabelle II im Grossen und Ganzen eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Temperatur der normalen Dichte zugestehen. Die einzige Ausnahme macht der Schwefel, bei dem aber die Temperatur der Dichte S_2 von verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben wird.

Tabelle I.

Substanz	Autoren	Absol. Temp.	Gew.-Temp.	Gef. Dichte	Berechn. Dichte
Ameisensäure	Petterson u. Ekstrand	386.1°	111.5°	2.38	—
		434.6°	160°	1.82	1.877
Essigsäure	» »	431.6°	157°	2.74	—
		435.6°	161°	2.64	2.69
		488.6°	214°	2.25	2.14
»	Cahours	399.6°	125°	3.20	—
		404.6°	130°	3.12	3.118
		414.6°	140°	2.90	2.97
		424.6°	150°	2.75	2.83
		434.6°	160°	2.48	2.70
		445.6°	171°	2.42	2.57
		464.6°	190°	2.30	2.36
		474.6°	200°	2.22	2.26
		493.6°	219°	2.17	2.10
		504.6°	230°	2.09	2.00

Tabelle II.

Substanz	Autor	Dichte gefunden	Gefunden: Absolute Temperatur	Gefunden: Gewöhnliche Temperatur	Berechnet: Absolute Temperatur	Berechnet: Gewöhnliche Temperatur
Essigsäure	Cahours	3.20	399.6°	125°	—	—
N. D. = 2.08		2.08	493.6°	219°	495.6°	221°
	Regnault	2.132—2.09	494.6—514.6°	220—240°	—	—
	Cahours	2.90	414.6°	140°	—	—
		2.08	493.6°	219°	489.6°	215°
Aethylakohol	Regnault	1.725	362.6°	88°	—	—
N. D. = 1.60		1.669—1.610	372.6—384.6°	98—110°	376.5°	101.9°
Schwefel	Mitscherlich	6.90	781.6°	507°	—	—
S_2: N. D. = 2.216	Bineau	2.30	1436.6°	1162°	—	—
	Deville u. Troost	2.23	1134.6°	860°	1385°	1110.4°
	Cahours	6.47	834.6°	560°	—	—
	Theoretische Dichte =	2.216	—	—	1426	1151.4°
Phosphorpentachlorid	Cahours	4.99	464.6°	190°	—	—
D. d. Zerf. = 3.608		3.65	574.6°	300°	547°	272.4°
Bromwasserstoff-	Dumas	5.32	435.1°	160.5°	—	—
saures Amylen		2.62	593.6—634.6°	319—360°	620°	345.4°
D. d. Zerf. = 2.62		—	—	—	—	—
Jodwasserstoffs. Amylen	Dumas[1]	4.66	484.6°	210°	—	—
D. d. vollst. Zerf. = 4.38		4.38	536.6°	262°	490.6°	216°
Schwefelsäurehydrat	Bineau	1.69	690.6°	416°	—	—
D. d. Zerf = 1.693		1.68	772.6°	498°	737.6°	463°
Untersalpetersäure	Deville	2.65	301.3°	26.7°	—	—
D. d. Zerf. = 1.589	und Troost	1.62	395.6°	121°	389.1°	114.5°

[1]) Bei jodwasserstoffsaurem Amylen, ebenso bei Schwefelsäurehydrat sind nur die Temperaturen der angenähert normalen Dichte aufgeführt, und die niedere Temperatur und deren Dichte, nach der die Berechnung erfolgte, wurde ausgelassen.

Name	1.000	1.053	1.106	1.156	1.200
Normalflüssigkeit	0°	50°	100°	150°	200°
Ameisensäure	1.00000	1.05134	1.11148	—	—
Essigsäure	1.00000	1.05451	1.11710	—	—
Buttersäure	1.00000	1.05164	1.11441	1.18440	—
Kohlenstoffdichlorid . .	1.00000	1.05294	1.11601	—	—
Valeriansäure	1.00000	1.05242	1.11061	1.17540	—
Kohlenstofftetrachlorid .	1.00000	1.05945	—	—	—
Titanchlorid	1.00000	1.04747	1.10860	—	—
Chlorschwefel	1.00000	1.04895	1.10361	—	—
Phosphorbromür . . .	1.00000	1.0425	1.09432	1.17289	—
Arsenchlorür	1.00000	1.04920	1.10935	—	—
Zinntetrachlorid . . .	1.00000	1.05987	1.12998	—	—
Schwefelkohlenstoff . .	1.00000	1.05672	1.09390	—	—
Aethylsuccinat . . .	1.00000	1.05059	1.0939	1.17626	1.25647
Cymol	1.00000	1.04719	1.10237	1.16606	—
Aethyltoluat	1.00000	1.04072	1.08893	1.19927	—
Aethylbenzoat	1.00000	1.04662	1.09872	1.14275	**1.22376**
Anilin	1.00000	1.04110	1.09155	1.14539	—
Aethyloxalat	1.00000	1.05371	1.12004	1.19522	—
Aethylcarbonat . . .	1.00000	1.05881	1.13221	—	—
Amylvalerat	1.00000	1.05167	1.11169	1.16654	—
Benzol	1.00000	1.05923	—	—	—
Methylbisulfid	1.00000	1.05127	1.11937	—	—
Methylbenzoat	1.00000	1.04494	1.10051	1.16202	—
Nitrobenzol	1.00000	1.04146	1.08923	1.14035	**1.19718**
Phenylcyanür	1.00000	1.04684	1.10225	—	—
Aethylbenzoat	1.00000	1.04144	1.09108	1.14450	**1.20446**
Benzylalkohol	1.00000	1.03953	1.08658	1.13883	**1.19878**
Benzylchlorid	1.00000	1.04309	1.09303	1.14794	—
Dichlormethylchloroform	1.00000	—	1.10396	—	—
Amyljodid	1.00000	1.04859	1.11122	—	—
Tereben	1.00000	1.04543	1.10429	1.14327	—
Cuminol	1.00000	1.04217	1.08985	1.14296	**1.20505**
Aethyljodid	1.00000	1.06280	—	—	—
Butyljodid	1.00000	1.05512	1.10945	—	—
Amylpropionat . . .	1.00000	1.05726	—	—	—
Allylalkohol	1.00000	1.053733	—	—	—
Allyljodid	1.00000	1.05554	1.12278	—	—
Triallylamin	1.00000	1.054674	1.11874	—	—
Propylalkohol	1.00000	1.04938	1.11305	—	—

Geht die Ausdehnung der Gase angenähert nach Gleichung I, die der überhitztem Dämpfe angenähert nach Gleichung II vor sich, so erfolgt die Volumvermehrung der Flüssigkeiten ebenfalls angenähert im Sinne der dritten Wurzel aus der absoluten Temperatur. Es ist

$$\frac{v_I}{v_{II}} = \left(\frac{T_I}{T_{II}}\right)^{1/3} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad III.$$

In der folgenden, kleinen, für die Ausdehnung des Phosphortrichlorids geltenden Tabelle steht unter T die absolute Temperatur, unter V_g das gefundene, unter V_b das nach Gleichung III berechnete Volumen, wobei das bei 314.6° C. gefundene als bekannt vorausgesetzt wurde. Der absolute Nullpunkt ist wie bislang zu — 274.6° C. angenommen.

T	V_g	V_b	T	V_g	V_b
314.6° C.	1.0348	—	374.6° C.	1.0916	1.0968
334.6° C.	1.0530	1.0562	394.6° C.	1.1123	1.1159
354.6° C.	1.0720	1.0769	414.6° C.	1.1340	1.1354

Man bemerkt, wie die regelmässige Ausdehnung der Flüssigkeiten, auf welche in letzter Zeit Mendelejeff aufmerksam gemacht hat (diese Berichte XVII, Ref. 291), mit der hier aufgestellten Hypothese wohl vereinbar ist. In der letzten Tabelle ist der besseren Uebersichtlichkeit halber, von dem Volum bei 0° C. = 1 ausgehend, das Volum einer Normalflüssigkeit bei 50, 100. 150, 200° C. vorangestellt worden, welche sich genau nach Gleichung III ausdehnt. Man ersieht nun sofort auf das deutlichste, wie die von den verschiedenen Körpern bei den angegebenen Temperaturen erreichten Volumenwerthe um die der Normalflüssigkeit bei den gleichen Wärmegraden herum liegen, sich den letzteren Werthen bald mit positiven, bald mit negativen Differenzen nähernd.

(Siehe die vorstehende Tabelle auf Seite 2066.)

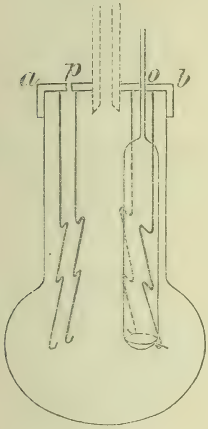
Das Resultat dieser Arbeit ist der Hinweis auf ein allgemeines Ausdehnungsgesetz des Gas-, Dampf- und Flüssigkeitszustandes, als dessen Folgerung die Relation der Ausdehnung der Materie in den drei Zuständen zur absoluten Temperatur erscheint. Für den Chemiker ist von Wichtigkeit, dass es in den meisten Fällen nur einer Dampfdichtebestimmung in der Nähe des Kochpunktes der auf ihr Molekulargewicht zu untersuchenden Substanz bedarf, um sofort die Temperatur annähernd berechnen zu können, bei welcher die Dichte normal wird.

406. C. Schall: Ueber eine Abänderung des Petterson- und Ekstrand'schen vereinfachten Verfahrens der Dampfdichtebestimmung nach Dumas.

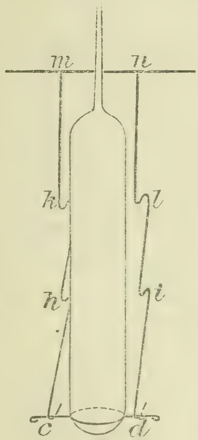
(Eingegangen am 18. Juli: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die üblichen Dampfdichtebestimmungsmethoden erweisen sich im Allgemeinen als recht unbequem, wenn es gilt, schnell und genau eine Reihe von Bestimmungen hinter einander auszuführen. Für letzteren Zweck schien mir die von Petterson und Ekstrand ersonnene und beschriebene Modification des Verfahrens nach Dumas (diese Berichte XIII, 1191) die passendste zu sein. Indem ich mich derselben vor Kurzem bediente, brachte mich das Streben nach möglichster Bequemlichkeit, Schnelligkeit und Genauigkeit in der Ausführung der Methode auf einige kleine Abänderungen. Dieselben erwiesen sich als vortheilhaft, sind meines Wissens, wohl den allgemeinen Principien nach, auf denen sie beruhen, nicht aber betreffs der speciellen Anwendung, die ich jenen Principien gegeben, bekannt und mögen daher nachfolgend veröffentlicht werden. Die Ausführung des von mir innegehaltenen Verfahrens verläuft folgendermaassen. Zunächst werden die schon von Petterson und Ekstrand beschriebenen Fläschchen mit capillarem Hals (die man sich leicht aus Reagensröhren darstellen kann und die mit 4—5 ccm noch genügend Inhalt besitzen), nachdem sie mit Substanz gefüllt, in ein Dampfbad gebracht, dessen Temperatur entsprechend hoch über dem Kochpunkt der zu untersuchenden Substanz liegt. Fig. I und II der Zeichnung stellen die beiden von mir benutzten Dampfbäder oder Erhitzungsapparate vor. Der über I dargestellte Glasballon mit eben geschliffenem Rand ist mit aufgelegter Metallplatte versehen, welche eine weitere Oeffnung für ein Kühlrohr und sehr enge für die Capillarhälse der Flaschen besitzt. Anstatt des Glaskolbens kann man bequem einen Kupferkessel (25 cm hoch, Fig. II) anwenden, und dient das längere Oscilliren eines Flüssigkeitsfadens um eine bestimmte Stelle innerhalb des über den Kesseldeckel hinausragenden Capillarenantheils als Kriterium, dass keine Flüssigkeit mehr in den erhitzten Fläschchen ist. Die Kupferdrahtringe zum Tragen der Fläschchen innerhalb des Erhitzungsapparates lassen sich auf einfache Weise verstellen (siehe Fig. III). Petterson und Ekstrand wenden ebenfalls einen Glasballon als Dampfbad an, bedecken denselben aber erst beim Zuschmelzen der Flaschencapillarhälse mit einer durchlochten Platte. Sind die Fläschchen im Dampfbad genügend erhitzt, so schmilzt man sie vermittelst einer kleinen Flamme zu, wobei natürlich vorher aus dem capillaren Hals der Flüssigkeitsfaden durch dieselbe kleine Flamme vorsichtig entfernt wird. Die zugeschmolzenen, wenn nöthig gut gereinigten und getrockneten Fläschchen

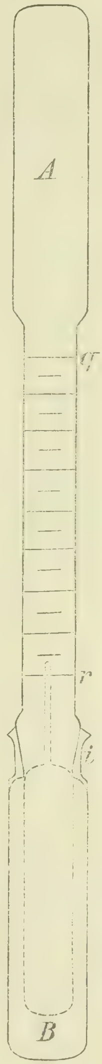
kommen dann in den Apparat (Fig. V), ein sogenanntes Volumometer. Der untere Theil desselben (in der Zeichnung der obere) *A* ist genau bis zum Theilstrich *q* mit reinem, trocknem Quecksilber (man kann



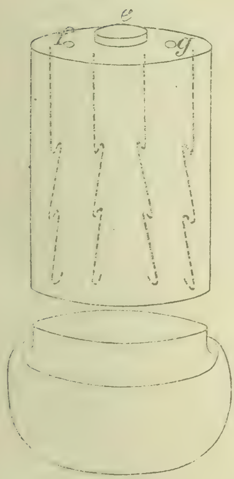
I.



III.



V.



II.



IV.

auch eine durchsichtige Flüssigkeit anwenden) gefüllt. Der obere Theil *B* (in der Zeichnung der untere) ist abnehmbar, da er bei *i* aufgeschliffen ist. Fig. IV stellt ihn besonders dar. Man bringt das

mit Dampf gefüllte, zugeschmolzene Fläschchen in B so hinein, wie es auf Fig. V zu ersehen, welche letztere Zeichnung den Moment vorstellt, wo man das mit dem Fläschchen gefüllte Gefäss B wieder bei i auf den übrigen Theil des Volumometers aufgesetzt und das letztere langsam umgedreht hat, so dass das in A befindliche Quecksilber nach B fliesst. Die Höhe des Quecksilberstandes über r (Fig. V) giebt dann, vermittelst der Graduirung $q - r$, in bekannter Weise direct das Volumen des Fläschchens an. Das so erhaltene Volum wird notirt und das Fläschchen alsdann gewogen.

Um das Gewicht des mit Dampf erfüllten und verschlossenen Fläschchens im luftleeren Raum zu erfahren, und zwar mit hinreichender Genauigkeit, ist es nur nothwendig, das specifische Gewicht der angewandten Gewichtsstücke zu wissen. Die Annahme von 8,0845 für Messing und 21.279 für Platin genügt vollkommen. Kennt man Zimmertemperatur und Barometerstand, so sind alle Daten zu der bekannten Berechnung des Gewichts im luftleeren Raume gegeben, welche für die vorliegende Dampfdichtebestimmung, betreffs deren Genauigkeit, ausreichen. Nachdem die Gewichte der Fläschchen im luftleeren Raum bestimmt, müssen dieselben an zwei Stellen geöffnet werden, ohne dass das Volumen des Glases sich merklich verändert. Man begeht keinen zu grossen Fehler, wenn man die äusserste Spitze des Capillarhalses absprengt und vermittelst der Löthrohrflamme oder des Gebläses den Fläschchenboden an irgend einer Stelle ein wenig aufbläst. Es geht, wie leicht einzusehen, auch ohne Absprengen. Die geöffneten Fläschchen werden entleert, gereinigt, getrocknet, wieder gewogen und das Volumen des Glases ebenfalls im Volumometer bestimmt. Kennen wir noch den Ausdehnungscoëfficienten des Glases und die Temperatur des Erhitzungsapparates (durch ein in die Kühlröhre des letzteren hineingehängtes Thermometer), so sind alle Daten zur Berechnung der Dampfdichte gegeben. Zur Ausführung einer einzigen braucht man etwa 20 Minuten und ausser dem Wägezimmer nicht mehr Raum als ihn eine kleine Ecke des Laboratoriumtisches gewährt, in welcher die Apparate zum steten Gebrauch, das Dampfbad schon mit Fläschchen gefüllt, bereit stehen. Da für den Chemiker schnelle Ausführung der Dampfdichte, mit unter Umständen grosser Genauigkeit, das zweckentsprechendste, so ist die einfache, aber etwas umständliche Berechnung kein Nachtheil der Methode. Für dieselbe zum Schluss zwei Beispiele.

I. Aethylacetat.

Theoretische Dichte $= 3.04 \left(\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{d}} = 28.87,\ \mathrm{C} = 11.97,\ \mathrm{O} = 15.96\right)$.

Barometerstand = 720 mm. Temperatur des Dampfbades = 100^0 C., des Zimmers = 18.5^0 C.

1 ccm Luft bei 18.5° und 720 mm $= \frac{720 \,.\, 0.0012927}{760\,(1 + 0.00366 \,.\, 18.5)} = 0.001147$ g.

Volum des Fläschchens = 5.98 ccm. Gewicht desselben 1,945 g.
Volum der Gewichte
1 × 0.1237 = 0.1237
0.945 × 0.047 = 0.0444
= 0.1681 »

+ Volum der verdrängten
Luft . . . . . = 0.8119 ccm × 0.001147 g . . 0.0066 »

Gewicht des Fläschchens + Dampf im luftleeren Raum . 1.9516 g.

Volum des Glases des Fläschchens
= 0.9 ccm. Gewicht des leeren
Fläschchens = 1.936 g
Volum der Gewichte
1 × 0.1237 = 0.1237
0.936 × 0.047 = 0.0439
= 0.168 »

+ Volum der Luft . . = 0.732 ccm × 0.001147 g = 0.0008 »

— Gewicht des Glases des Fläschchens im luftleeren Raum = 1.9368 »

Volum des Dampfes (5.98 ccm — 0.9 ccm) = 5.08 ccm . . = 0.0148 g.

Aus alle diesem ergiebt sich

$$D = \frac{0.0148\,(1 + 0.00366 \,.\, 100)}{0.0012927 \times 5.08\,(1 + 0.000026 \,.\, 100)} = 3.07$$ als gefundene Dampfdichte.

II. Tetrachlorkohlenstoff.

Theoretische Dichte = 5.33.

Barometerstand, Zimmertemperatur und die des Dampfbades wie bei I.

Volum des Fläschchens . . = 4.55 ccm. Gewicht . . 2.3420 g.
— Volum der Gewichte . . . = 0.263 »

+ Volum der Luft . . . . . = 4.287 ccm × 0.001147 . 0.0049 »

Gewicht von Dampf und Fläschchen im luftleeren Raum 2.3469 g.

Volum des Glases . . 1.05 ccm . . . . = 2.328 g
— Volum der Gewichte . 0.263 »

Volum d. verdrängt. Luft 0.787 ccm × 0.001147 = 0.001 »

— Gewicht des Glases im luftleeren Raum . . . . 2.3290 »

Volum des Dampfes 4.55 ccm — 1.05 ccm = 3.50 ccm wiegt 0.0179 g.

$$D = \frac{0.0179\,(1 + 0.00366 \,.\, 100)}{0.0012927 \times 3.50\,(1 + 0.000026 \,.\, 100)} = 5.38$$ als gefundene Dampfdichte.

407. Wilhelm Löw: Ueber die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf *p*-Xylylenbromid.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Benzylchlorid werden neben anderen bis jetzt noch nicht erforschten Producten hauptsächlich nitrirte Benzylchloride gebildet[1]). Wird ein anderes Molekül dieser Operation zu Grunde gelegt, so ist im Allgemeinen auch eine andere Richtung in der Wirkung der Salpetersäure zu erwarten, insbesondere bei einem fester gebauten Molekül, das einer Nitrirung einen grösseren Widerstand entgegensetzt, z. B. dem eines *p*-substituirten Körpers. Um einen derartigen Fall klar zu legen, habe ich mich damit befasst, die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf *p*-Xylylenbromid zu studiren, und lege im Folgenden die bis jetzt gewonnenen Resultate der Untersuchung vor.

Das *p*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, welches bei 143.5° schmilzt, wurde hergestellt durch Einleiten von Bromdampf in siedendes Paraxylol.

Man trägt einen Theil dieses Bromids allmählich in fünf Theile kalte, rauchende, von salpetriger Säure befreite Salpetersäure ein. Unter 0° findet fast gar keine Einwirkung statt, bei 10 bis 20° aber macht sich bald, wie die einzelnen Partien des Bromids in der Säure sich auflösen, eine immer stärker werdende Entwicklung von Brom bemerkbar. Ist die vorgeschriebene Menge Bromid eingetragen, so stellt die Flüssigkeit zunächst eine klare Lösung dar, welche unter beständiger Abgabe von Brom sich nach einer Zeit trübt, später ganz undurchsichtig wird und endlich eine dunkelbraune Farbe annimmt. Diese äusseren Erscheinungen lassen den fortschreitenden Gang des sich vollziehenden Processes erkennen, und man gelangt je nach dem Stadium, in welchem derselbe unterbrochen wird, zu verschiedenen Producten, oder wenigstens zu verschiedenen Mengenverhältnissen der einzelnen Producte.

Ich bespreche nun in erster Reihe den Weg, auf welchem die Verbindungen, die aus der Reactionsmasse isolirt und eingehender untersucht werden konnten, von einander zu trennen sind, um nachträglich in einer allgemeinen Uebersicht einige Daten über die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper anzugeben.

---

[1]) Beilstein und Geitner, Ann. Chem. Pharm. 139, 337. Nölting, diese Berichte XVII, 385. Kumpf, diese Berichte XVII, 1073.

Man giesst die sauere Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser, filtrirt nach dem Erkalten und schüttelt die Mutterlauge mit Aether aus. Diese ätherische Lösung wird mit dem abfiltrirten Niederschlage, welcher zumeist aus in Aether sehr schwer löslichen Säuren besteht, vereinigt und das Gemenge mit Sodalösung ausgeschüttelt, bis die Säuren in die alkalische Lösung gegangen sind.

a) Die ätherische, von den Säuren befreite Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein halb festes, oder bei frühem Unterbrechen des Processes ein öliges Product, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure vollständig erstarrt. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier wird die so erhaltene Krystallmasse von einer geringen Menge noch anhaftenden Oeles befreit und hierauf öfters mit wenig Aether in der Kälte ausgezogen, bis der ungelöste Rückstand einen Schmelzpunkt von 113 bis 116^0 aufweist. Dieser Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt und stellt nun reinen Terephtalaldehyd dar von den bekannten Eigenschaften: Schmelzpunkt 116^0, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Aether.

Aus der Aetherlösung wird nach dem Verdunsten ein Körper erhalten, der bei dem besagten Process als Zwischenproduct auftritt, und durch eine Verkettung dreier Moleküle Xylol entstanden ist. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	54.00	54.13 pCt.
H	3.70	3.75 »
Br	30.57	30.07 »

für $C_{24}H_{20}Br_2O_4$, welcher Formel nach den Eigenschaften und dem Verhalten des Körpers folgende Constitution zu Grunde gelegt wurde:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 - O - CHBr - C_6H_4 - COH \\ CH_2 - O - CHBr - C_6H_4 - COH \end{matrix}.$$

Der Körper schmilzt glatt bei 80^0, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und krystallisirt aus Aether in genau denselben Formen wie Terephtalaldehyd: langen, an den Enden stumpfen Nadeln, was wohl in der übereinstimmenden Abgrenzung dieser beiden Verbindungen, nämlich durch die gegenständigen Aldehydgruppen, seinen Grund haben mag. Schüttelt man die ätherische Lösung dieses Körpers mit Natriumbisulfit, so geht derselbe in die Lösung des letzteren über, er bildet somit wie der Terephtalaldehyd eine in Wasser lösliche Bisulfitverbindung. Beim Erhitzen mit Wasser, rascher beim Kochen mit demselben, löst sich die zunächst als Oel auf dem Wasser schwimmende Verbindung auf, und aus der Lösung fällt

nach dem Erkalten Terephtalaldehyd heraus, während der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge mit Aether Tolylenalkohol, $C_6H_4(CH_2OH)_2$, entzogen werden kann; letzterer wurde durch Schmelzpunkt und Eigenschaften nachgewiesen. Diese rasche Zersetzung durch heisses Wasser lässt erkennen, dass die sonst ziemlich feste Bindung zweier Kohlenwasserstoffe durch ein Sauerstoffatom sehr labil wird, wenn in den mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenwasserstoffresten noch ein Halogen enthalten ist. Die Unbeständigkeit dieser Bindung gestattete auch nicht, durch Reduction oder Oxydation zu Abkömmlingen dieses Productes zu gelangen. Der Körper hat einen theils an Aldehyde, theils an Xylolbromide erinnernden Geruch und greift die Schleimhäute stark an.

b) Aus der alkalischen Lösung werden die Säuren mit Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, getrocknet und in einem Extractionsapparate mit Benzol oder leichter mit Chloroform ausgezogen, wobei eine sehr geringe Menge einer unschmelzbaren Säure im Rückstande bleibt. Das durch das Lösungsmittel ausgezogene Product löst man in Alkohol, fügt das drei- bis vierfache Volumen Wasser hinzu, bis eine deutliche Trübung der Flüssigkeit eintritt, und lässt nun einen Tag stehen; es scheidet sich unter diesen Verhältnissen eine Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden kann, und deren Silbersalz bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	37.28	37.35 pCt.
H	1.98	1.94 »
Ag	41.91	42.02 »

für das Silbersalz der Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4 <^{COH}_{CO_2H}$, mit welcher Säure auch alle Eigenschaften der erhaltenen Verbindung übereinstimmen.

Das alkoholische Filtrat enthält sehr viele Verunreinigungen; es gelang zwar, eine bei 220° schmelzende Säure zu isoliren, doch wurde dieselbe nur in so geringer Menge erhalten, dass ihre Constitution vorläufig nicht klargestellt werden konnte, wie der Körper auch überhaupt für den Charakter der Reaction ohne Bedeutung erscheint.

Diese besprochenen Producte finden sich, wie bereits erwähnt, in verschiedenen Mengen in der Reactionsflüssigkeit vor, je nach dem Stadium, bis zu welchem der Process bei seiner Unterbrechung vorgeschritten war. Im grossen Ganzen aber geht die Reaction auf die

Bildung von Terephtalaldehyd und Terephtalaldehydsäure hinaus, welch letztere Säure als das definitive Endproduct des Processes zu betrachten ist. Das oben beschriebene, bei 80° schmelzende Aldehydproduct findet sich hauptsächlich nur in den ersten Stadien der Reaction vor, und zwar, wenn die klare Flüssigkeit direct nach dem Eintragen des Bromids in Wasser geschüttet wird, in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der theoretischen. Da dieser Körper beim Kochen mit Wasser hauptsächlich Terephtalaldehyd giebt, dieser aber sich ausserdem in der Reactionsmasse fertig gebildet findet, so kann eventuell diese Reaction einen Weg zur Herstellung von Terephtalaldehyd abgeben; die Ausbeuten stehen allerdings denen beträchtlich nach, welche die Grimaux'sche Reaction liefert, doch hat dieser Weg immer noch den Vortheil der rascheren Herstellung des Körpers für sich. Die Menge des in der Reactionsflüssigkeit fertig gebildeten Terephtalaldehydes ist dann am grössten, wenn sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt; von diesem Punkte an aber gewinnt die Säurebildung die Oberhand.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor, dass die rauchende Salpetersäure auf *p*-Xylylenbromid nur oxydirend, in keiner Weise aber nitrirend wirkt, wie dies beim Benzylchlorid der Fall ist. Indem nun vielfach die Erfahrung vorliegt, dass concentrirte Schwefelsäure auf Aldehyde befestigend, insbesondere gegen oxydirende Einflüsse schützend wirkt, so könnte nun weiterhin erwartet werden, dass es unter Umständen gelänge, der Reaction gleichzeitig den Charakter der Nitrirung und der Oxydation bis zum Aldehyd zu verleihen, und so zu nitrirten Aldehyden zu gelangen. Diese Erwartung hat sich auch, wie durch vorläufige Versuche festgestellt wurde, bestätigt, indem es bei Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure in gewissem Mengenverhältniss gelingt, aus *p*-Xylylenbromid durch die Indigoreaction leicht nachweisbare Nitroaldehyde zu erhalten.

Ich hoffe über diesen Gegenstand später eingehende Mittheilungen machen zu können.

408. F. Röttger und H. Precht: Die Bestimmung geringer Mengen Chlornatrium neben Chlorkalium.

(Eingegangen am 12. August.)

Zu einer der schwierigsten Aufgaben in der analytischen Chemie gehört eine genaue Bestimmung des Chlornatriums, wenn solches neben Chlorkalium in ausserordentlich geringer Menge, im Verhältniss von etwa 1 : 500 oder noch weniger vorhanden ist. Die einzige Methode, welche unter diesen Umständen noch brauchbare Resultate ergiebt, ist die Abscheidung des Chlorkaliums als Kaliumplatinchlorid. Geht man darauf hinaus, das Chlornatrium in dem alkoholischen Filtrat nach der Abscheidung des Kaliumplatinchlorids direct zu bestimmen, so muss man, wenn wenig Chlornatrium in der Mischung vorhanden ist, mit einer ausserordentlich grossen Menge Substanz, ca. 10 g, arbeiten, um nur eine einigermaassen wägbare Quantität Chlornatrium zu erhalten. Diese Methode ist, da das bei der Fällung im Ueberschuss angewandte Platinchlorid aus dem alkoholischen Filtrat entfernt werden muss, nicht allein sehr zeitraubend, sondern wegen des grossen Verbrauches an Platinchlorid auch theuer und daher für technische Untersuchungen im Fabrikbetriebe nicht anwendbar.

In der Stassfurter Kaliindustrie und in den Pottaschefabriken kommt es häufig vor, dass in dem zur Pottaschefabrikation bestimmten Chlorkalium, welches nur 0.5 pCt. Chlornatrium im Maximum enthalten darf, der Gehalt des letzteren möglichst genau bestimmt werden soll. In der Regel enthält solches Chlorkalium 0.1 bis 0.2 pCt. NaCl, und bisher wurde die Analyse dieses Productes in der Weise ausgeführt, dass man sämmtliche Substanzen: Chlorkalium, Chlormagnesium, Calciumsulfat, Unlösliches und Wasser bestimmte und den Chlornatriumgehalt aus der Differenz von 100 berechnete. Diese Methode ist für die Praxis zu zeitraubend und liefert auch viel zu ungenaue Resultate, denn jeder Fehler, welcher bei der Bestimmung der vorstehenden Substanzen gemacht wird, kommt auch bei der Berechnung des Chlornatriumgehaltes wieder zum Vorscheine, und daher kann das Resultat des letzteren grössere Differenzen in sich schliessen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass man in den Chlorkalium- und Pottaschefabriken bis jetzt nicht mit dem von Säubert und Haberstadt ermittelten Atomgewichte des Platins von 194.5, sondern meistens mit verschiedenen Atomgewichtszahlen der älteren Angaben rechnet, wodurch natürlich grosse Differenzen sowohl für Chlorkalium als auch für Chlornatrium herbeigeführt werden. Aus allen diesen Gründen ist es wünschenswerth, eine Bestimmungsmethode für Chlornatrium anwenden zu können, welche schnell ausführbar ist und gute Resultate giebt.

Unsere Versuche waren darauf gerichtet, aus einer grossen Quantität Chlorkalium das Chlornatrium zu concentriren, um zur Analyse

ein Salzgemisch verwenden zu können, welches aus etwa gleichen Theilen von Chlorkalium und Chlornatrium besteht. In dieser Richtung wurden folgende Methoden ausgearbeitet:

1. Die Fällung des Chlorkaliums als saures weinsaures Kali und die Gewinnung des zur Analyse zu verwendenden Salzgemisches von Chlorkalium und Chlornatrium aus dem Filtrat.

2. Die Ueberführung des Chlornatriums in Natriumhydrat mittelst Kaliumhydrat und die Entfernung des Natriumhydrats durch Auswaschen mit absolutem Alkohol.

3. Die directe Auslaugung des Chlornatriums mittelst verdünnten Alkohols.

Von diesen Methoden hat sich die zuletzt genannte am besten bewährt, sie beruht darauf, dass in 90 bis 95 procentigem Alkohol Chlornatrium leichter löslich ist als Chlorkalium, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Bei 15° C. lösen 100 Theile

90	92.5	95	gewichtsprocentiger Alkohol
0.345	0.223	0.146	Theile Chlornatrium und
0.073	0.043	0.028	Theile Chlorkalium.

Bei der Ausarbeitung dieser Untersuchungsmethode gingen wir von einem Salzgemisch aus, welches durch inniges Zusammenreiben von 99.5 Theilen Chlorkalium und 0.5 Theilen Chlornatrium hergestellt war. 20 g dieses Gemisches enthielten also 0.1 g Chlornatrium. Um diese Quantität in Lösung zu bringen, sind nach obigen Löslichkeitsbestimmungen 29.0 g von 90, 44.8 g von 92.5 und 68.5 g von 95 gewichtsprocentigem Alkohol erforderlich.

Unter Zugrundelegung dieser Resultate nahmen wir 4 Proben von je 20 g und übergossen 1 und 2 mit 40 g 90 gewichtsprocentigem Alkohol (also ca. 11 g im Ueberschuss), 3 und 4 mit 70 g 92.5 gewichtsprocentigem Alkohol (also 25.2 g im Ueberschuss), rührten öfter um, decantirten nach einer halben Stunde einige Male und brachten die ungelöst gebliebenen Rückstände auf die Filter, welche mittelst Alkohol von dem entsprechenden Gehalte ausgewaschen wurden. Die Filtrate wurden in gewogenen Platinschalen eingedampft, die Verdampfungsrückstände gelinde geglüht, gewogen und in denselben das Chlorkalium nach bekannter Methode mittelst Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet.

	Angewandt		Erhalten			
	Na Cl in g	Na Cl in pCt.	K Cl Na Cl in g	K Cl in g	Na Cl in g	Na Cl in pCt.
1)	0.1	0.5	0.2539	0.1543	0.0996	0.498
2)	0.1	0.5	0.2400	0.1405	0.0995	0.497
3)	0.1	0.5	0.2129	0.1134	0.0995	0.497
4)	0.1	0.5	0.2053	0.1049	0.1004	0.502

Aus vorstehenden Analysen geht zur Genüge hervor, dass diese Methode äusserst scharfe Resultate liefert. Es empfiehlt sich, 90 gewichtsprocentigen Alkohol zu benutzen, da man bei höherprocentigem unnöthig grosse Mengen Flüssigkeit bekommt, welche wieder abgedampft werden müssen. Darnach wurde folgende Methode zur Bestimmung des Chlornatriums im 98 procentigen Chlorkalium von uns als die vortheilhafteste befunden.

20 g von dem fein zerriebenen Chlorkalium werden in einem Becherglase mit ca. 40 g 90 gewichtsproc. Alkohol übergossen, mit einem Glasstabe öfter umgerührt, nach einer halben Stunde mit $^1/_2$ ccm einer 10 procentigen Kaliumcarbonatlösung tropfenweise unter Umrühren versetzt und dreimal decantirt. Ein Zusatz von Kaliumcarbonat ist deshalb erforderlich, um das mit in Lösung gegangene Chlormagnesium als Carbonat zu fällen. Es genügt dazu die oben angegebene Menge, da im 98 procentigen Chlorkalium der Gehalt an Chlormagnesium unter 0.2 pCt. bleibt. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird auf dem Filter noch einige Male ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Verdampfungsrückstand gelinde geglüht und gewogen. Im Glührückstand wird das Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet.

Handelt es sich darum, in möglichst kurzer Zeit eine Chlornatriumbestimmung im 98 procentigen Chlorkalium auszuführen, so ist folgende Methode zu empfehlen.

Man bringt 20 g von dem fein zerriebenen 98 procentigen Chlorkalium in ein auf 110 ccm graduirtes Kölbchen (10 ccm entsprechen dem Volum des angewandten Chlorkaliums), füllt etwa zu $^3/_4$ mit 90 gewichtsprocentigem Alkohol, schüttelt öfter um, setzt nach $^1/_2$ Stunde $^1/_2$ ccm einer 10 procentigen Kaliumcarbonatlösung hinzu, füllt hierauf bis zur Marke an und schüttelt wiederum um. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, hebt man mit der Pipette 50 ccm ab, dampft ein und verfährt wie oben.

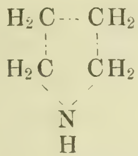
Es ist noch hervorzuheben, dass bei dieser Bestimmungsmethode eine Differenz im Atomgewichte des Platins auf die Chlornatriumbestimmung kaum einen nennenswerthen Einfluss hat, denn der Fehler ist bei einem Verhältnisse von NaCl : KCl = 1 : 1 in concentrirter Form im Vergleich zu der ursprünglichen Mischung von 1 : 500 um das Fünfhundertfache verringert. Die Chlornatriumbestimmung kann nach dieser Methode auf $^1/_{100}$ pCt. genau ausgeführt werden.

Neu-Stassfurt, im Juli 1885.

409. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die vom Pyrrol abstammenden Basen.

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren[1]) wurde aus dem Pyrrol durch Reduction mittelst Zink und Essigsäure eine Base von der Formel C_4H_6NH erhalten, welche Pyrrolin genannt wurde. Wir haben vor Kurzem in diesen Berichten[2]) eine damit homologe Base, das Methylpyrrolin, beschrieben, welche in ähnlicher Weise aus dem Methylpyrrol hervorgeht. Nach den Vorstellungen, welche man sich über die Constitution des Pyrrols gemacht hat, müsste das Pyrrolin im Stande sein, noch ein Molekül Wasserstoff aufzunehmen und sich dabei in eine Base von der Formel



verwandeln, aus welcher schliesslich durch fortgesetzte Reduction normales Butylamin entstehen müsste.

Wir geben an dieser Stelle eine kurze, übersichtliche Zusammenstellung der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate und werden anderen Ortes die ausführliche Beschreibung derselben veröffentlichen. Wir wollen gleich bemerken, dass unsere Versuche die oben angedeuteten Vorstellungen durchaus bestätigten.

Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Pyrrol und Methylpyrrol erhält man nur Pyrrolin und Methylpyrrolin; um diese Basen in wasserstoffreichere Verbindungen zu verwandeln, muss man dieselben mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren auf 240—250° erhitzen.

Man erhält auf diese Weise aus dem Pyrrolin eine Base von der Formel C_4H_8NH und daneben in untergeordneter Menge ein weniger flüchtiges Oel von basischen Eigenschaften, welches ein weissliches, undeutlich krystallisirendes Platindoppelsalz liefert, das nicht weiter untersucht wurde. Bei dieser Reaction entstehen auch kleine Mengen einer Base von der Formel und den Eigenschaften eines Butylamins. Wir wollen uns hier nicht in die nähere Beschreibung des Weges, den wir bei der Trennung dieser verschiedenen Körper eingeschlagen, einlassen und gehen gleich daran, das Hauptproduct der Reaction zu beschreiben

[1]) Diese Berichte XVI, 1536.

[2]) Diese Berichte XVIII, 725.

Es ist dasselbe eine farblose, bei 82—83° siedende, stark alkalische Flüssigkeit, welche einen stechenden, ammoniakalischen Geruch besitzt, der lebhaft an jenen des Piperidins erinnert. Ueberhaupt besitzt diese Base, welche das Dihydropyrrolin oder Tetrahydropyrrol ist, die grösste Aehnlichkeit mit dem Piperidin, weshalb wir sie auch Pyrrolidin nennen werden.

Das Pyrrolidin ist eine secundäre Base, welche mit Goldchlorid eine in gelben, kammartig gruppirten Nadeln krystallisirende Golddoppelverbindung giebt; mit Jodmethyl verbindet sie sich sogleich und bildet dabei fast ausschliesslich das Methylpyrrolidin,

$$C_4H_8NH + CH_3J = C_4H_8NCH_3 . HJ,$$

welches nicht erst besonders gereinigt, sondern direct noch einmal mit Jodmethyl digerirt wurde. Man erhält auf diese Weise das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid,

$$C_4H_8NCH_3 + CH_3J = C_4H_8N(CH_3)_2J,$$

welches eine zerfliessliche, weisse Masse darstellt, die in absolutem Alkohol leicht löslich ist und daraus in grossen, farblosen Prismen krystallisirt.

Dasselbe Ammoniumjodid lässt sich begreiflicher Weise auch aus dem Methylpyrrolidin, welches man aus dem Methylpyrrolin durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250° gewinnt, erhalten, und es ist seine Bereitung aus dem Methylpyrrolin eine vortheilhaftere, weil sich diese Base leichter darstellen lässt als das Pyrrolin.

Das Methylpyrrolin giebt bei der Reduction ähnliche Nebenproducte wie das Pyrrolin. Es tritt dabei ausserdem etwas Jodmethyl auf, und dementsprechend lassen sich kleine Mengen von Pyrrolidin und Butylamin nachweisen. Das Methylpyrrolidin, welches als Hauptproduct aus der Reaction hervorgeht, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 81—83° siedet, also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Pyrrolidin. Es giebt ein schönes Golddoppelsalz, welches in gelben Blättchen krystallisirt, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Wird das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid mit Aetzkali destillirt, so erfolgt eine Zersetzung, welche mit der von Hofmann für das Dimethylpiperylammoniumhydrat zuerst beschriebenen[1]) die grösste Aehnlichkeit hat. Es entsteht Wasser und Dimethylpyrrolidin,

$$C_4H_8NCH_3 . CH_3J + KOH = H_2O + KJ + C_4H_7N(CH_3)_2.$$

Das Dimethylpyrrolidin siedet bei 89—92°, es besitzt somit, entsprechend dem Verhalten der Piperidinderivate, einen viel höheren Siedepunkt als das Pyrrolidin und Methylpyrrolidin. Sein Golddoppel-

[1]) Diese Berichte XIV, 659.

salz scheidet sich wie jenes des Dimethylpiperidins als gelbes Oel aus und ist leider wie dieses ausserordentlich zersetzlich.

Die Constitution dieser Base kann durch die Formel:

$$C_4H_7 . N : \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

ausgedrückt werden, wenn man annimmt, dass beide Methylgruppen direct mit dem Stickstoff verbunden seien, wie dieses nach Ladenburg[1]) für das Dimethylpiperidin der Fall ist.

Das Dimethylpyrrolidin ist eine tertiäre Base und liefert mit Jodmethyl das Trimethylpyrrolidylammoniumjodid. Es ist dieser Körper eine weisse, aus siedendem, absolutem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Salzmasse, welche sich bei der Destillation mit Aetzkali durchaus in der dem Trimethylpiperylammoniumhydrat entsprechenden Weise zersetzt. Der Stickstoff tritt in Form von Trimethylamin aus, und es entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel »C_4H_6«.

$$C_4H_7N(CH_3)_3J + KOH = C_4H_6 + (CH_3)_3N + KJ + OH_2.$$

Dieser Körper ist der nächst niedrigere Homologe des Piperylens, es ist ein Butin, das wir Pyrrolylen nennen wollen. Da es bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sein muss, haben wir es direct von Brom aufnehmen lassen, und haben so ein festes (neben einer flüssigen Verbindung[2])) Tetrabromid ($C_4H_6Br_4$) erhalten, welches aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 117—118° schmelzen. Wir glauben, dass das Pyrrolylen identisch sein dürfte mit dem Butin, das Henninger[3]) aus dem Erythrit erhalten hat und dessen Tetrabromid sich bei 116° verflüssigt. Es hätte dann die Constitution

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 ,$$

und würde ganz dem Piperylen entsprechen, für welches Ladenburg die Formel

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$$

vorgeschlagen hat.

Es ist bemerkenswerth, dass, während das Pyrrolidin bei erschöpfender Methylirung in seinem Verhalten durchaus dem Piperidin entspricht und einen Kohlenwasserstoff, C_4H_6, liefert, sich aus dem Pyrrolin kein Kohlenwasserstoff, C_4H_4, abspalten lässt; das Dimethylpyrrolylammoniumjodid verhält sich hingegen ganz wie das Methylpyridyl-

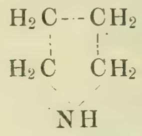
[1]) Diese Berichte XVI, 2057.

[2]) Eine solche hat Hofmann auch bei der Bromirung des Piperylens neben dem Tetrabromid erhalten.

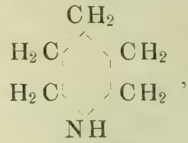
[3]) Diese Berichte VI, 70.

ammoniumjodid und giebt bei der Destillation mit Aetzkali ein scharfriechendes, in Wasser wenig lösliches Oel[1]).

Die Constitution des Pyrrolidins kann nur durch die Formel



Pyrrolidin

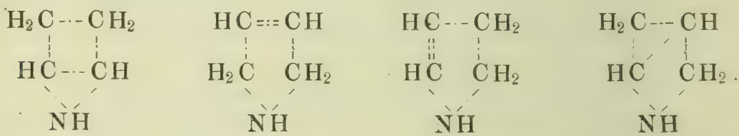


Piperidin

welche der des Piperidins vollkommen entspricht, ausgedrückt werden, weil das Pyrrolidin eine secundäre Base ist, und weil das Pyrrol wohl sicher nur durch eine geschlossene Kette von vier Kohlenstoff-Atomen und einem Stickstoff-Atom dargestellt werden kann.

Die neue Base hat, wie man sieht, die grösste Analogie mit dem Piperidin, sie muss als das niedrigere Homologe desselben angesehen werden, und man könnte in Fällen wie der vorliegende von einer Kernhomologie sprechen, welche z. B. auch in den Beziehungen des Pseudooxyindol zum Dihydrocarbostyril vorliegt.

Die Constitution des Pyrrolins kann hingegen vor der Hand nicht bestimmt werden und hängt namentlich von der Formel, welche man dem Pyrrol geben will, ab. Das Pyrrolin kann daher eine der folgenden Formeln haben:



Wir wollen zur besseren Beleuchtung des bisher Gesagten die Derivate des Pyrrolidins jenen des Piperidins gegenüber stellen.

	Siedepunkt
Pyrrolidin [C_4H_8NH]	82—83°
Methylpyrrolidin [$C_4H_8NCH_3$]	81—83°
Dimethylpyrrolidin [$C_4H_7N(CH_3)_2$] . . .	89—92°
Pyrrolylen [C_4H_6]	unter 20° (?)
Piperidin [$C_5H_{10}NH$]	106°
Methylpiperidin [$C_5H_{10}NCH_3$]	107°
Dimethylpiperidin [$C_5H_9N(CH_3)_2$] . . .	118°
Piperylen [C_5H_8]	42°

Wenn man das Piperidin und das Pyrrolidin mit den Verbindungen vergleicht, aus welchen sie hervorgegangen, so bemerkt man,

---

[1]) Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVI, 1542, und Hofmann, diese Berichte XIV, 1498.

dass in beiden Fällen eine Reihe von Zwischenproducten möglich ist, welche sich durch zwei Wasserstoffatome von einander unterscheiden.

$C_5H_{10}NH$ C_5H_8NH C_5H_6NH C_5H_5N

C_4H_8NH C_4H_6NH C_4H_4NH C_4H_3N (?)

Durch weitere Reduction erhält man in beiden Reihen wahrscheinlich primäre Amine, Amylamin beziehungsweise Butylamin. Bei fortgesetzter Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor über 300⁰ wird das Pyridin in Ammoniak und normales Pentan[1]) gespalten, und in unserem Falle tritt neben Ammoniak wahrscheinlich normales Butan auf, welches, weil gasförmig, schwer fassbar ist.

Dieselben Beziehungen, welche zwischen Pyrrolidin und Piperidin bestehen, werden auch zwischen Pyrrolin und der bis jetzt unbekannten Base C_5H_8NH obwalten, von welcher jedoch die höheren Homologen, in den unlängst von Hofmann[2]) entdeckten secundären Coniceïnen (β und γ) bereits vorliegen.

Das Pyrrol als secundäres Amin entspricht nicht dem Pyridin, sondern einer Base von der Formel C_5H_6NH. Ein Körper von dieser Zusammensetzung ist nicht bekannt, wohl kennt man hingegen das entsprechende Methylderivat $C_5H_6N \cdot CH_3$, ein Hydromethylpyridin[3]), welches von Hofmann durch Destillation des Methylpyridylammoniumjodids mit Aetzkali erhalten wurde. Wenn man die Eigenschaften des Methylpyrrols und des damit homologen Hydromethylpiridins mit einander vergleicht, so ist ihre Uebereinstimmung eine wahrlich überraschende.

Das Hydromethylpyridin siedet bei 129⁰, und sein Siedepunkt ist somit viel höher als jener des Piperidins (107⁰), wie auch das Methylpyrrol (114—115⁰) viel höher siedet als das Pyrrolidin (82—83⁰). Es hat einen stechenden, von dem des Piperidins durchaus verschiedenen Geruch, und ebenso ist der Geruch des Methylpyrrols durchaus verschieden von jenem des Pyrrolidins. Das Methylpyrrol und das Hydromethylpyridin sind wenig löslich in Wasser und haben keinen deutlich basischen Character. Von Salzsäure wird das Hydromethylpyridin in eine braune, gelatinöse Masse verwandelt, die in viel Wasser löslich ist; das Methylpyrrol bildet mit concentrirter Salzsäure eine rothbraune Gelatine, löst sich jedoch in viel Salzsäure vollständig auf. In beiden Fällen erhält man beim Versetzen der salzsauren Lösungen mit Aetzkali nicht die ursprünglichen Basen wieder, sondern eine amorphe, an Thonerdehydrat erinnernde Masse. Erhitzt man das Methylpyrrol oder das Hydromethylpyridin mit concentrirter Salz-

---

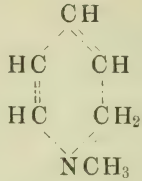
[1]) Diese Berichte XVI, 590.

[2]) Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

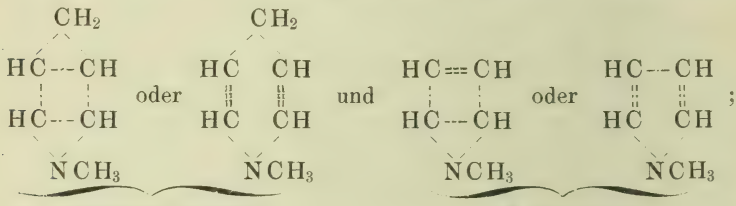
[3]) Diese Berichte XIV, 1497.

säure auf 180°, so entsteht, neben ulminartigen Substanzen, Methylamin. Ihre salzsauren Lösungen geben beide mit Platinchlorid amorphe, schmutziggelbe Niederschläge.

Die von Hofmann für das Hydromethylpyridin vorgeschlagene Formel:



würde die Kernhomologie dieses Körpers mit dem Methylpyrrol nicht so deutlich hervortreten lassen wie eine der folgenden zwei Formeln:



Hydromethylpyridin   Methylpyrrol

dieselben würden in Uebereinstimmung mit der neuen (prismatischen) Pyridinformel stehen, welche im Jahre 1881 von dem einen von uns vorgeschlagen wurde[1]), und die durch die Untersuchungen der letzten Jahre immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt[2]).

Dem Pyridin würde eine tertiäre Base von der Formel C_4H_3N entsprechen, welche vielleicht nicht existenzfähig sein könnte; in diesem Falle würde die Reihe mit dem Pyrrol aufhören.

Die von uns entwickelten Gedanken geben neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der zwischen Pyrrol und Pyrridin bestehenden Beziehungen, und wie es möglich ist, das Pyrrol in Pyridin zu verwandeln, so wird man vielleicht aus dem Pyrrolin zum Hydropyridin, C_5H_6NH, gelangen können.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, dass die grosse Aehnlichkeit des Pyrrolidins mit dem Piperidin zu dem Gedanken führt, dass es natürliche Alkaloïde geben könnte, welche die Pyrrolidin- oder Pyrrolin-Gruppe an Stelle der reducirten Pyridingruppe enthalten. Es

---

[1]) Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1161.

[2]) Siehe Lieben und Haitinger, Monatshefte f. Chemie IV, 340 und VI, 326; Riedel, diese Berichte XVI, 1612; Bernthsen und Bender, diese Berichte XVI, 1808.

wäre ferner nicht uninterressant, nachzusehen, ob ein Propylpyrrolidin dem Coniin entsprechende Eigenschaften hätte.

Zu diesem Zwecke werden wir das Verhalten von am Stickstoff alkylirten Pyrrolin- und Pyrrol-Derivaten bei höheren Temperaturen studiren.

Rom. Istituto Chimico, 15. Juli 1885.

---

410. Otto Schumann: Ueber Siedetemperatur und Druck.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter obigem Titel hat Hr. Georg Kahlbaum vor Kurzem eine Schrift[1]) veröffentlicht, deren Hauptresultat die Nichtübereinstimmung der statischen und dynamischen Methode zur Ermittelung der Tension eines Dampfes ist. Die beiden Methoden bestehen bekanntlich darin, dass einmal der Druck eines Dampfes über seiner Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird, oder dass die Siedetemperatur der Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken bestimmt wird. Die früheren Ansichten gingen wohl sämmtlich dahin, dass eine Verschiedenheit in den Resultaten beider Methoden nicht bestehe. Es schien mir deshalb wichtig für die Wissenschaft, wenn auch von anderer Seite die Versuche Kahlbaum's wiederholt würden. Ich habe diese Wiederholung für normale Buttersäure mit einem Apparate ausgeführt, der mir jeden Zweifel an der Richtigkeit der Kahlbaum'schen Beobachtungen zu heben scheint.

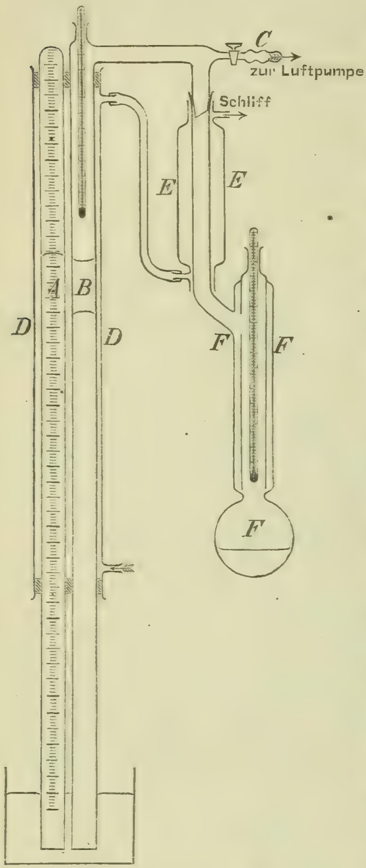
Die normale Buttersäure wurde zunächst einer Reinigung unterworfen. Die mit Wasser verdünnte Säure wurde mit kohlensaurem Kalk behandelt und der auf diese Weise erhaltene buttersaure Kalk mehrmals umkrystallisirt und dann die Buttersäure mit Salzsäure ausgeschieden. Die grösste Menge Wasser entfernte ich durch Chlorcalcium und die Salzsäure durch Destillation mit bei 132^0 getrocknetem buttersaurem Kalk. Die letzte Entwässerung geschah mit Phosphorsäure anhydrid. Die dann mittelst Linnemann'schem Aufsatz fractionirte Säure siedete bei 195.5—160^0 (uncorr., Bar. etwa 730).

Den von mir benutzten Apparat wird die nachstehende Skizze erläutern. *A* ist ein Barometer, *B* ein Rohr von gleichem Durchmesser (1.5 cm) mit oben eingekittetem Thermometer. Das Rohr war

---

[1]) Leipzig bei Barth, 1885.

oben mit einem Hahn (*C*) versehen und zweimal rechtwinklig umgebogen. Beide Röhren *A* und *B* gingen durch ein Kühlrohr *D* und endeten in einer Quecksilberwanne. Das umgebogene Ende des Rohres *B* ging senkrecht abwärts durch einen Kühler *E*, welcher auf derselben Temperatur erhalten wurde, wie diejenige bei *D*, und dann in den mit doppelten Wänden versehenen Destillirapparat *F*. In denselben war ein zweites Thermometer eingekittet.



Der Apparat wurde ausgepumpt auf 0.1 mm Druck und der Hahn *C* geschlossen. Jetzt wurde von unten durch das Quecksilber ausgekochte, heisse Buttersäure in das Rohr *B* gebracht. Ein Theil derselben wurde durch Heben des Quecksilbers nach *F* getrieben. Es war also auf diese Weise ein Apparat hergestellt, welcher zu gleicher Zeit nach beiden Methoden beobachten liess.

Die Tension ergab sich bei 15.8^0 zu 6.5 mm (Landolt fand bei 15.0^0 eine Tension von 6.2 mm). Jetzt wurde die Flüssigkeit im Kolben *F* erhitzt. — Zur Vermeidung einer Ueberhitzung derselben war eine Platinspirale hineingebracht worden. — Die Temperatur stieg auf 84^0. Zu gleicher Zeit änderte sich aber auch der Druck im Apparat und zwar stieg derselbe bis auf 36 mm, während die Temperatur des Dampfes in *B* keine Aenderung erlitt. Nach Kahlbaum entspräche dem Drucke 36 mm eine Siedetemperatur von 83.7^0. Es ist dies also eine Uebereinstimmung, wie sie nicht besser erwartet werden kann.

Es geht hieraus also hervor, dass in der That zum Sieden eine höhere Temperatur erforderlich ist, als diejenige sein würde, welche dem Drucke des auf der Flüssigkeit ruhenden, gesättigten Dampfes entspricht. Der Dampf tritt deshalb überhitzt aus der Flüssigkeit aus, kann sich dann nicht so schnell verdichten, als dem herrschenden Druck entspricht, und bleibt deshalb eine Zeit lang überhitzt, bis er allmählich mit der Entfernung vom Siedegefäss durch Wärmeverlust

in den gewöhnlichen Zustand übergeht. Es muss mithin die Temperatur des Dampfes mit der Entfernung vom Siedegefäss abnehmen, trotzdem sein Druck keine Aenderung erleidet[1]). Für künftige Versuche wird deshalb ausser der möglichst dicht über der Flüssigkeit zu nehmenden Temperatur des Dampfes auch die der Flüssigkeit zu messen sein.

Was nun die Ursache dieser Ueberhitzung des Dampfes anbelangt, so scheint mir die Thatsache, dass schon an den Stellen des Apparates eine Verdichtung eintritt, an welchen noch eine bei Weitem höhere Temperatur herrscht, als dem Drucke entspricht, die Annahme zu bestätigen, dass man es hier nicht mit einer Ueberhitzung der Flüssigkeit zu thun hat, wie man sie so häufig, besonders bei schwer siedenden Flüssigkeiten, beobachtet. Es scheint mir vielmehr hieraus zu folgen, dass zum Sieden, wenigstens unter geringem Druck, die beobachtete höhere Temperatur unter allen Umständen erforderlich ist. Weitere Speculationen über die Ursache der Erscheinung halte ich, solange keine neuen Experimentaluntersuchungen vorliegen, für verfrüht.

Was den sonstigen Inhalt der Arbeit des Hrn. Kahlbaum anbelangt, so möchte ich mich in Bezug auf die von ihm berechneten specifischen Remissionen vollständig der Ansicht des Hrn. Alex Naumann anschliessen. Ich habe die von Letzterem verlangten Differentialquotienten oder, was dasselbe ist, die Curventangenten schon in meiner, von Hrn. Kahlbaum übersehenen Arbeit (Wied. Ann. 12, S. 40) aus den Curvengleichungen berechnet (S. 55—57) und aus denselben folgende Schlüsse gezogen. Die Tangenten nehmen mit steigendem Molekulargewichte für gleiche Drucke ab[2]), sowohl bei niederem als bei höherem Druck, d. h. die Siedecurven werden flacher. Für die isomeren Ester erscheinen die Tangenten nicht gleich untereinander. Es ist mithin für sie das Dalton'sche Gesetz ungültig, ebenso das A — a Winkelmann's (Wied. Ann. 1, S. 430) nicht gleich Null[3]). Die Grösse der Richtungsänderung[4]) nimmt ebenfalls mit dem Molekulargewichte ab und zwar für ein constantes Steigen des Molekulargewichtes nicht um eine constante Grösse, ebenso auch nicht proportional demselben. Es findet vielmehr eine stärkere Abnahme statt, als dies aus dem Molekulargewicht allein sich ergeben würde. Für die isomeren homologen Ester scheinen die Differenzen

[1]) Möglicher Weise kann diese Thatsache auch auf die übliche Bestimmung des Siedepunktes von nicht zu unterschätzendem Einfluss sein.

[2]) Kahlbaum, S. 115.

[3]) ibid., S. 116.

[4]) Entsprechend Kahlbaum's Aenderung der specifischen Remission.

der Tangenten constant zu sein. Die grössere Verflachung ihrer Siedecurven findet für sie mit steigendem Molekulargewicht der Säure statt. Es wirkt also eine Vergrösserung des Letzteren bei gleichzeitiger Erniedrigung des Alkohols um dieselbe Grösse, in der gleichen Richtung, wie eine Vergrösserung des Molekulargewichts der ganzen Verbindung. Die Curven der Isoverbindungen erscheinen steiler als die der ihnen isomeren normalen Ester. Eine gleiche Regelmässigkeit findet sich auch bei den Säuren.

Da also aus meinen Beobachtungen hervorgeht, dass die Säure einen grösseren Einfluss auf den Verlauf der Siedecurven eines Esters hat, als der Alkohol, so kann auch die Kahlbaum'sche Regel (S. 110), dass der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 immer die gleiche Aenderung der specifischen Remission entspräche, eine nur sehr angenäherte Gültigkeit beanspruchen. In Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen dagegen findet er die Winkelmann'sche Behauptung bestätigt, dass die Siedepunktdifferenz bei homologen Reihen mit dem Drucke zunimmt (S. 115), ferner, dass das A — a Winkelmann's nicht gleich einer Constanten ist (S. 116; Wied. Ann. 12, S. 53) und dass der Dühring'sche specifische Factor nicht existirt (S. 117) (Wied. Ann. 12, S. 63 und 64).

Tübingen, chem. Hauptlaboratorium.

---

411. J. H. van't Hoff: Ueber das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es giebt bekanntlich eine Reihe von chemischen Zersetzungserscheinungen, wie z. B. die Spaltung des Ammoniumcarbaminats ($CO_2N_2H_6$) in Kohlendioxyd und Ammoniak, welche mit der physikalischen Erscheinung das Verdampfens eine tiefgehende Analogie zeigen. In erster Linie findet auch bei der in Betracht kommenden chemischen Umwandlung, wenn auch aus anderen Gründen, Dampfbildung und Condensirbarkeit des gebildeten Dampfes statt; zweitens tritt auch da Gleichgewicht ein zwischen dem sich zersetzenden Körper und seinen gasigen Zersetzungsproducten, falls nur das Ganze in einem abgeschlossenen Raum befindlich ist; drittens ist in beiden Fällen dieser Gleichgewichtszustand durch eine Maximaltension des gasigen Theiles bestimmt; und schliesslich ist die Abänderung dieser Tension mit der Temperatur in beiden Fällen durch dasselbe thermodynamische

Gesetz mit der latenten Verdampfungswärme, resp. Zersetzungswärme verknüpft. Dieser Reihe von Analogien kann ich jetzt noch eine hinzufügen durch die Beobachtung, dass auch bei der oben angedeuteten chemischen Zersetzung ein sogenannter kritischer Zustand besteht, wie er bei der entsprechenden physikalischen Erscheinung schon längst aufgefunden war.

Der hiermit berührte kritische Zustand kommt bei der Verdampfung bekanntlich darauf hinaus, dass, wenn Flüssigkeit und Dampf in einem abgeschlossenen Raum, einem Glasrohr etwa, erhitzt werden, schliesslich Identität zwischen den bis dahin getrennten Theilen des Inhalts eintritt; die Temperaturerhöhung hat also die Densität des Dampfes fortwährend gesteigert und diejenige der Flüssigkeit verringert, bis schliesslich Gleichheit der beiden Densitäten, und damit Identität eingetreten ist. Ich untersuchte also, ob eine derartige Erscheinung auch da zu finden sei, wo die Dampfbildung offenbar durch chemische Zersetzung veranlasst wird, m. a. W. ob, bei genügend hohem Erhitzen z. B. von Ammoniumcarbaminat völlige Gleichheit eintritt zwischen dem fortwährend in Densität wachsenden Dampf, bekanntlich ein Gemenge von Kohlendioxyd und Ammoniak, und dem sich ausdehnenden und also in Densität abnehmenden Ammoniaksalze.

Die ersten Versuche wurden thatsächlich mit Ammoniumcarbaminat ausgeführt; ziemlich dickwandige Röhren von 1 — 3 mm im Lichten und etwa 10 cm Länge wurden zur Hälfte angefüllt, nach Entfernung der zurückgebliebenen Luft zugeschmolzen, und im Luftbade erhitzt. Bei etwa 140^0 tritt Schmelzung ein, und der dampfförmige Theil nimmt fortwährend auf Kosten des flüssigen Theils zu, aber trotz vieler Versuche, wobei die Temperatur bis zu etwa 230^0 gesteigert wurde, gelang es nicht, die gesuchte Gleichheit von Flüssigkeit und Dampf zu erzielen; sämmtliche Röhren explodirten.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit Ammoniumsulfhydrat (NH_5S) angestellt, und zwar in der nämlichen Weise wie beim Carbaminat, nur dass hier der genannte Körper in den Röhren selbst aus Ammoniak und überschüssigem Schwefelwasserstoff gebildet wurde. Beim Erhitzen trat auch, bei derselben Temperatur ungefähr als im vorher erwähnten Falle, Schmelzung ein, aber hier konnte nur etwa eine Temperatur von 160^0 erreicht werden; auch dann wurden sämmtliche Röhren zerschmettert, bevor die gesuchte Erscheinung eintrat.

Denselben negativen Erfolg hatten Versuche mit Bromphosphonium (PH_4Br), und erst beim Chlorphosphonium konnte der kritische Zustand beobachtet werden.

Da die von Ogier zuerst dargestellte Verbindung von Salzsäure und Phosphorwasserstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur erst unter

bedeutendem Druck aus den genannten Gasen bildet, konnten die bei obigen Versuchen benutzten Röhren hier wegen Schwierigkeit bei der Füllung nicht in Anwendung kommen. Deshalb kam hier Cailletet's Apparat zur Verwendung, worin ein Gemenge von Salzsäure und Phosphorwasserstoff zu gleichen Volumtheilen comprimirt wurde. In dieser Weise konnte die Beobachtungsröhre des genannten Apparats bis zur Hälfte mit den weissen Chlorphosphoniumkrystallen angefüllt, und dann mittelst eines geeigneten Wasserbades erwärmt werden. Gegen 25° tritt dabei Schmelzung ein, und zwischen 50° und 51° bei einem Druck von 80—90 Atmosphären verschwindet in der That die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, wonach bei Abkühlung die schwere Nebelbildung eintritt, welche den kritischen Zustand kennzeichnet.

Es lässt sich natürlich schwer entscheiden, in wie weit das geschmolzene Chlorphosphonium als Verbindung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure und der gasförmige Theil als deren Gemenge aufzufassen sei, doch so viel ist gewiss, dass beim Chlorphosphonium, wo die Verdampfung in chemischer Zersetzung ihren Grund hat, dennoch bei 50° Identität zwischen Dampf und condensirtem Körper eintritt.

Amsterdam, Juli 1885.

412. K. Buchka: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Natriumacetessigester.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]
(Eingegangen am 27. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Entstehung des Oxyuvitinsäureesters bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester, welche von Oppenheim und Pfaff[1]) entdeckt wurde, ist einer der wenigen Fälle eines directen Ueberganges fetter Verbindungen in aromatische Körper. Oppenheim hatte versucht durch Einwirkung von mehratomigen Verbindungen auf den Natriumacetessigester mehrere Moleküle desselben durch mehrwerthige Reste zu verbinden; und in der That wirkte das Chloroform in der erwarteten Weise, zwei Moleküle des Esters verknüpfend, während gleichzeitig unter Wasseraustritt die Schliessung des Ringes

[1]) Diese Berichte VII, 929.

und die Bildung der aromatischen Verbindung erfolgte. Seit jenem Versuche sind noch mehrfach Verbindungen aus dem Acetessigester erhalten worden, bei deren Entstehung zwei Moleküle des Esters in irgend welcher Weise mit einander verknüpft wurden. Aber nur ein einziges Mal ist über einen Versuch berichtet worden, das Chlorid einer mehrbasischen Säure auf den Natriumacetessigester einwirken zu lassen, obwohl gerade unter diesen Bedingungen die Verknüpfung mehrerer Moleküle des Esters durch das mehrwerthige Säureradical von vornherein zu erwarten stand. Der einzige in dieser Richtung von Allihn[1]) ausgeführte Versuch ergab ein negatives Resultat. Allihn liess Sulfurylchlorid auf Acetessigester einwirken und erhielt dabei unter Ausscheidung von Schwefeldioxyd Mono- resp. Dichloracetessigester. Es verläuft also hierbei die Reaction im Sinne folgender Gleichungen:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + SO_2Cl_2 = SO_2 + HCl + CH_3 . CO . CHCl . COOC_2H_5$$

und

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + 2SO_2Cl_2 = 2SO_2 + 2HCl + CH_3 . CO . CCl_2 . COOC_2H_5.$$

Von dem Gedanken ausgehend, dass ähnlich wie das Chloroform bei der Oppenheim'schen Reaction möglicherweise auch der Chlorschwefel auf den Natriumacetessigester einwirken würde, und im Hinblick auf das Interesse, das ein hierbei vielleicht entstehender schwefelhaltiger Körper durch etwaige Beziehungen zur Thiophengruppe haben könnte, hatte mein hochverehrter Lehrer, Hr. Prof. H. Hübner nur wenige Tage vor seinem so unerwartet und plötzlich erfolgten Ableben die Einwirkung des Chlorschwefels auf den Natriumacetessigester zu untersuchen begonnen. Am 11. Juli 1884 theilte Hr. Hübner mir mit, dass der Chlorschwefel ausserordentlich lebhaft auf den Natriumacetessigester unter Bildung einer schön krystallisirenden, schwefelhaltigen Verbindung einwirke; und er forderte mich auf, mit ihm gemeinschaftlich das Studium dieser Reaction vorzunehmen. Es war ihm nicht vergönnt, den Fortgang der Untersuchung zu erleben; und ich entledige mich einer lange empfundenen Ehrenpflicht gegen meinen hochgeschätzten, leider nur zu früh dahingeschiedenen Lehrer, wenn ich heute über das bisherige Ergebniss der von mir fortgesetzten, aber durch mannigfache Störungen unliebsam verzögerten Untersuchung berichte.

Der Halbchlorschwefel wirkt in der That anders als das Sulfurylchlorid auf zwei Moleküle des Natriumacetessigesters ein, dieselben

---

[1]) Diese Berichte XI, 567.

unter gleichzeitiger Abscheidung von einem Atom Schwefel durch das zweite Schwefelatom verknüpfend, wenn auch die zuerst gehegte Hoffnung, zu einem Thiophenderivate zu gelangen sich bisher nicht erfüllt hat. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + S_2Cl_2 = S + 2NaCl + \begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad >S \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5. \end{array}$$

Dass indessen nebenher auch noch eine andere bisher nicht aufgeklärte Reaction, wenn auch in untergeordneter Weise, sich vollzieht, giebt sich durch die nie ganz zu vermeidende Entwicklung von Salzsäuredämpfen zu erkennen.

Man könnte den hier entstehenden Körper als Acetessigestersulfid bezeichnen. Man verfährt zur Darstellung desselben folgendermassen.

Trockner, fein verriebener Natriumacetessigester (2 Mol.) wird mit reinem, trocknem Benzol übergossen und hierzu unter guter Abkühlung 1 Molekül Halbchlorschwefel tropfenweise hinzugegeben. Es findet alsbald eine lebhafte Reaction statt, und Kochsalz gemischt mit Schwefel scheidet sich in reichlicher Menge ab. Aus der abfiltrirten und eingedampften Lösung krystallisirt nach kurzem Stehn das Acetessigestersulfid aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, prismatischen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 80—81°.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{18}O_6S$
C	49.70	49.73	49.65 pCt.
H	6.22	6.20	6.20 »
S	11.43	11.34	11.03 »

Zahlreiche Versuche, das Acetessigestersulfid durch Behandlung mit reducirenden Mitteln in Condensationsproducte überzuführen sind bisher daran gescheitert, dass der Schwefel ausserordentlich leicht aus der Verbindung ausgeschieden wird. Doch wird die Untersuchung fortgesetzt.

Da mithin der Chlorschwefel in zwei Moleküle des Acetessigesters eingreift und diese verknüpft, so stehe ich im Begriffe, die Anwendung dieser Reaction auch auf verschiedene Derivate des Acetessigesters sowie auf den Natriummalonsäureester auszudehnen, und möchte mir durch diese Mittheilung die ungestörte Fortsetzung der Arbeit sichern.

Im Einverständnisse mit meinem Freunde Leuckart sei sodann über einen Versuch berichtet, welchen derselbe ausgeführt hat, und

welcher in naher Beziehung zu den hier besprochenen Reactionen steht. Es ist bekannt, dass das Sulfurylchlorid und das Carbonylchlorid in vielfacher Hinsicht sich analog verhalten. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob auch das Phosgen unter Abscheidung von Kohlenoxyd nur chlorirend auf den Acetessigester wirkt wie das Sulfurylchlorid, oder ob es gelingen würde, zwei Acetessigesterreste durch die zweiwerthige Carbonylgruppe zu verketten, und so zu einem gewiss sehr reactionsfähigen Ketone zu gelangen. Das Experiment hat im ersteren Sinne entschieden. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt.

Zu dem mit trocknem Benzol übergossenen Natriumacetessigester wurde eine Lösung von Phosgen in Benzol langsam hinzugegeben. Auch hier findet schon in der Kälte die Einwirkung statt, Kochsalz scheidet sich aus und Kohlenoxyd entweicht. Das Rohproduct wurde sodann der Destillation unterworfen und aus der zwischen 192° und 200° übergehenden Fraction durch nochmalige Destillation Monochloracetessigester isolirt, wie die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_9O_3Cl$
Cl	21.30	21.58 pCt.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CO . CHNa . COOC_2H_5 + COCl_2$$
$$= CO + NaCl + CH_3 . CO . CHCl . COOC_2H_5.$$

Indessen soll der Versuch nochmals wiederholt werden, um zu constatiren, ob unter abgeänderten Bedingungen die Abspaltung des Kohlenoxyds vielleicht vermieden werden kann.

Endlich sei erwähnt, dass wir auch noch weitere Versuche auszuführen im Begriff stehen, um durch Einwirkung mehrfach gechlorter Verbindungen auf den Natriumacetessigester in ähnlicher Weise wie durch den Chlorschwefel eine Verkettung zweier Moleküle des Esters zu bewirken.

Göttingen, 26. Juli 1885.

413. Carl Ullmann: Zur Kenntniss der Derivate des Triphenylmethans.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt scheint noch unermittelt zu sein, ob das Bittermandelöl mit den Parahomologen des Anilins nicht ebenso reagiren kann, wie mit dem Anilin selbst, respective mit dessen Salzen, also unter Bildung substituirter Triphenylmethane.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz habe ich eine Mischung von *p*-Toluidin, salzsaurem *p*-Toluidin und Bittermandelöl (gleiche Moleküle) mehrere Stunden auf ca. 120° erhitzt. Ich erhielt bei Verarbeitung der in der Hauptsache strahlig krystallinischen, grau- bis gelbbraunen Reactionsmasse unschwer eine neue, wohl charakterisirte Base, welche aus warmem Benzolligroïn in vollkommen weissen, glasglänzenden Nädelchen anschoss.

Ihre Analyse (lufttrockene Substanz) stimmte auf die Formel:

$$2\,CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_7H_6 \,.\, NH_2 \\ C_7H_6 \,.\, NH_2 \end{cases} + C_6H_6.$$

Das Krystallbenzol entwich noch unter 120°, und hinterblieben verwitterte Krystalle mit dem Schmelzpunkte bei 185° (uncorr.), deren Untersuchung das Vorliegen eines Diamidodimethyltriphenylmethans bestätigte.

Die Salze dieser Diamidobase krystallisiren leicht. Ihr gelbes, pulverig krystallinisches, wenig lösliches Platindoppelsalz enthielt die dem Ausdruck

$$C_{21}H_{22}N_2 \,.\, 2\,HCl + PtCl_4$$

gemässe Platinmenge.

Zuzüglich sei erwähnt, dass ich durch Erhitzen von Benzylidenanilin mit salzsaurem Anilin das schon gut bekannte Diamidotriphenylmethan erhalten habe; der gleiche Körper entsteht durch Einwirkung von salzsaurem und freiem Anilin auf Benzaldehyd. Aus freiem und salzsaurem *o*-Toluidin mit Benzaldehyd erhielt ich eine Base, welche mit dem Eingangs erwähnten Diamidoditolylmonophenylmethan isomer ist.

Das Derivat des *p*-Toluidins blieb beim Erwärmen mit Chloranil in alkoholischer Lösung ungefärbt, während dasjenige des *o*-Toluidins sich ähnlich wie das Diamidotriphenylmethan, aber entschieden blaustichiger färbte.

Ich hoffe über die hier angedeuteten Resultate bald ausführlich zu berichten und bitte übrigens die Versuche über das Verhalten von Aldehyden zum *p*-Toluidin und analogen Basen (Basen mit besetzter Parastelle zum Amid) als vorbehalten anzusehen.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Prof. Merz.

414. H. B. Hill und A. W. Palmer: Ueber Sulfobrenzschleimsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Im Jahre 1860 hat Schwanert[1]) eine Sulfobrenzschleimsäure durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf die Brenzschleimsäure dargestellt, er hat jedoch nur das »undeutlich krystallinische«, bei 150° getrocknete Barytsalz analysirt, um die Basicität der Säure festzustellen. Wird trockne Brenzschleimsäure langsam in rauchende Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich leicht ohne alle Verkohlung auf, und aus der mit Wasser verdünnten Lösung lässt sich auf gewöhnliche Weise ein in kleinen, meistens kugelförmig vereinigten Prismen krystallisirendes Barytsalz erhalten. Das lufttrockene Salz enthält vier Moleküle Wasser.

Ber. für $BaC_5H_2SO_6 4H_2O$		Gefunden I.	II.	III.
H_2O	18.04	17.81	18.05	17.88 pCt.

Das bei 160° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $BaC_5H_2SO_6$		Gefunden I.	II.	III.
Ba	41.90	41.87	41.77	41.85 pCt.

Das in kaltem Wasser schwer lösliche, in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Bleisalz enthält zwei Moleküle Wasser.

Ber. für $PbC_5H_2SO_6 . 2H_2O$		Gefunden
H_2O	8.31	8.46 pCt.

Das bei 105° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $Pb . C_5H_2SO_6$		Gefunden I.	II.
Pb	52.14	51.96	51.99 pCt.
C	15.11	14.97	— »
H	0.50	0.72	— »

Das Silbersalz bildet kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche Täfelchen, die sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

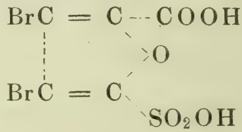
Ber. für $Ag_2C_5H_2SO_6$		Gefunden	
Ag	53.21	52.69	— pCt.
S	7.88	7.96	8.03 »

Wir haben auch mehrere andere neutrale sowie saure Salze dargestellt und analysirt, die sämmtlich in Wasser leicht löslich waren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 116, 268.

und gut krystallisirten. Die freie Säure erhielten wir in gut ausgebildeten, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen.

In wässeriger Lösung wird das Barytsalz leicht durch Brom zersetzt, es scheidet sich sofort schwefelsaures Baryum aus, und die mit überschüssigem Brom erwärmte Lösung enthält Fumarsäure. Obwohl diese leichte Bildung der Fumarsäure kaum einen Zweifel über die δ-Stellung der Sulfogruppen lassen könnte, schien es mir doch wünschenswerth die Structur dieser Sulfobrenzschleimsäure auch auf andere Weise zu bestimmen. Die bei 191—192° schmelzende, von Sanger[1]) und dem einen von uns näher untersuchte $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure auf unter Bildung einer Sulfosäure, welcher die Formel



zukommen muss.

Das Barytsalz dieser Säure ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in langen, fein verfilzten Nadeln aus, die fünf Moleküle Wasser enthalten.

Ber. für $BaC_5Br_2SO_6 . 5H_2O$		Gefunden
H_2O	15.65	16.01 pCt.

Das bei 125° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $BaC_5Br_2SO_6$		Gefunden
Ba	28.25	28.09 pCt.

In wässeriger Lösung wird das Salz leicht von Brom angegriffen, es scheidet sich schwefelsaurer Baryt sogleich aus, und es bildet sich Dibrommaleïnsäure. Durch die Einwirkung von Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wird dieser Dibromsulfobrenzschleimsäure leicht Brom entzogen, und es bildet sich eine Sulfobrenzschleimsäure, deren Barytsalz in Krystallform, Eigenschaften und Zusammensetzung genau mit dem direct aus der Brenzschleimsäure gewonnenen Salze übereinstimmt.

Ber. für $BaC_5H_2SO_6 . 4H_2O$		Gefunden
H_2O	18.06	17.94 pCt.

In dem bei 160° getrockneten Salze:

Ber. für $BaC_5H_2SO_6$		Gefunden
Ba	41.90	41.79 pCt.

Die durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Brenzschleimsäure gebildete Sulfosäure ist also die δ-Sulfobrenzschleimsäure.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1759.

Durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf diese Säure war die Bildung einer Oxybrenzschleimsäure nicht zu erwarten. In der That haben wir unter diesen Bedingungen nur die Bildung von Bernsteinsäure und Oxalsäure constatiren können.

Obwohl es uns noch nicht gelungen ist, die Bildung einer mit der oben beschriebenen isomeren Sulfosäure bei der Sulfurirung der Brenzschleimsäure nachzuweisen, lässt sich eine solche leicht auf indirectem Wege erhalten.

Die δ-Monobrombrenzschleimsäure wird durch Auflösen in rauchender Schwefelsäure in eine in Wasser leicht lösliche, in langen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirende Sulfobrombrenzschleimsäure übergeführt, deren Barytsalz die Formel $BaC_5HBrSO_6 . 5H_2O$ besitzt.

	Ber. für $BaC_5HBrSO_6 5H_2O$	Gefunden
H_2O	18.14	18.15 pCt.

Das bei 125° getrocknete Salz ergab:

	Ber. für BaC_5HBrSO_6	Gefunden I.	II.
Ba	33.75	33.75	33.77 pCt.

Die Structur dieser Sulfosäure haben wir noch nicht direct bestimmen können, es scheint uns jedoch kaum zweifelhaft, dass sie die Sulfogruppe in der β-Stellung enthalten muss. Durch die Einwirkung von Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wird diese δ-Brom-β-sulfobrenzschleimsäure in die entsprechende β-Sulfobrenzschleimsäue übergeführt, deren Barytsalz in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt.

	Ber. für $BaC_5H_2SO_6 . H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	5.22	5.87	6.04 pCt.

Das bei 165° getrocknete Salz ergab:

	Ber. für $BaC_5H_2SO_6$	Gefunden I.	II.
Ba	41.90	41.79	41.75 pCt.

Durch die Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung der Säure wird keine Schwefelsäure gebildet, wir haben jedoch die entstehenden Oxydationsproducte noch nicht genauer untersucht.

Schliesslich möchten wir noch erwähnen, dass die von Sanger[1]) und dem einen von uns beschriebene β-δ-Dibrombrenzschleimsäure sich leicht in rauchender Schwefelsäure löst, die Bildung einer Sulfosäure jedoch erst nach längerem Stehen unter Brom- und Bromwasserstoffentwickelung erfolgt. Mit der Untersuchung des gebildeten Productes sind wir eben beschäftigt.

Harvard College, Cambridge U. S. A., 22. Juni 1885.

[1]) Diese Berichte XVII, 1759.

415. Paul Kluge: Chlor-Paraxylidin, Mono- und Dichlorparaxylol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bei der Reduction verschiedener Nitroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Zinn und Salzsäure werden bekanntlich neben den betreffenden Anilinen Monochlorderivate der letzteren erhalten.[1]) Die Constitution der auf diesem eigenthümlichen Wege erhaltenen chlorhaltigen Aniline ist bisher nicht bekannt. Ich habe sie für das aus Nitroparaxylol als Hauptproduct der Reduction zu gewinnende Chlorparaxylidin zu ermitteln versucht, indem ich in letzterem die Amidogruppe durch Chlor ersetzte und das entstandene Dichlorparaxylol mit demjenigen verglich, welches beim directen Chloriren des Kohlenwasserstoffs entsteht.

Reines Nitroparaxylol wurde im Wasserbade mit Zinn und ziemlich concentrirter Salzsäure behandelt. Es entstand fast ausschliesslich das von Jannasch beschriebene, bei 92° schmelzende Chlorparaxylidin. Ich habe bei dieser Verbindung zu erwähnen, dass sie sich, im Widerspruch mit den Erfahrungen von Jannasch, durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig leicht acetyliren liess.

Das Acetchlorparaxylid, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{Cl} . \overset{5}{N}H . C_2H_3O$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in schönen, farblosen Nadeln, die bei 171° schmelzen.

Das Chlorparaxylidin wurde in die Diazoverbindung übergeführt, und diese mit salzsaurer Kupferchlorürlösung behandelt. Es resultirte ein Dichlorparaxylol. Damit ist bewiesen, dass das Chloratom des Chlorparaxylidins sich am Benzolring befindet.

Jenes Dichlorparaxylol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{Cl} . \overset{5}{Cl}$, krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder flachen Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether lösen. Es schmilzt bei 71° und siedet bei 221° (Quecksilber ganz im Dampf).

Das Dinitrodichlorparaxylol, welches durch Behandlung der vorigen Verbindung mit Salpeterschwefelsäure erhalten wird, ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, die bei 225° schmelzen.

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 81. Tawildarow, Zeitschr. f. Chemie 1870, 419. Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 176, 55.

Zur Vergleichung wurde aus reinem Paraxylol durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod zunächst das Monochlor- und aus diesem das Dichlorderivat dargestellt. Das rohe, d. h. nur durch fractionirte Destillation gereinigte Monochlorparaxylol siedet bei 184° bis 186°. Es wurde zur völligen Reinigung durch Schütteln mit schwach rauchender Schwefelsäure in Sulfonsäure übergeführt und aus dem Natriumsalz der letzteren durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° wieder abgespalten.

Die Chlorparaxylolsulfonsäure ist aus verdünnter Schwefelsäure gut krystallisirbar. Ihr Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt in Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Das Natriumsalz krystallisirt mit ebenfalls 1 Molekül Wasser in ziemlich leicht löslichen Prismen.

Das reine Monochlorparaxylol siedet bei 186° (unter 767 mm Druck).[1]) In Kältemischung erstarrt es zu einer bei + 2° schmelzenden Krystallmasse.

Durch weiteres Chloriren dieses Monochlorparaxylols wurde ein einziges Dichlorparaxylol erhalten, und zwar, wie die genaue Vergleichung der Eigenschaften und derjenigen der Dinitroderivate zeigte, dasselbe Dichlorparaxylol, welches auch aus dem Chlorparaxylidin gewonnen wird.

Die Stellung der Chloratome im Dichlorparaxylol ist freilich nicht bekannt; da aber beim Bromiren des Paraxylols wesentlich das Dibromparaxylol von der Stellung $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{Br} . \overset{5}{Br}$ entsteht, so wird man sich nicht irren in der Annahme, dass dieselbe Constitution auch dem direct erhaltenen Dichlorparaxylol zukomme, und unter dieser Voraussetzung kommt dem Chlorparaxylidin die Formel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{Cl} . \overset{5}{N}H_2$ zu.

---

[1]) Dasselbe Thermometer zeigte für Anilin unter gleichen Bedingungen den Siedepunkt 185°.

416. Georg W. A. Kahlbaum: Aus der Beziehung der Siedetemperatur zum Luftdruck abzuleitende Grössen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Auf Seite 973 dieser Zeitschrift bespricht Herr Prof. Alex Naumann die von mir eingeführte und näher [1]) studirte Grösse, die specifische Remission = Sp. R. in ablehnender Weise und giebt mir nach Begründung seiner Ansicht u. A. den Rath (S. 975), anstatt der Sp. R. die Tangenten der Winkel, die kleinen Curvenstücke mit der Abscissenachse bilden, zu vergleichen, folgendermaassen fortfahrend: »Diese Tangenten werden in wesentlich anderen Beziehungen stehen als die Kahlbaum'schen Sp. R. und zwar gerade für den Verlauf der Curve bei niedrigen Drucken, welchen ja Kahlbaum fast ausschliesslichen Werth beilegt.«

Es ist von Hrn. Prof. Naumann nicht gesagt worden, wozu die Tangenten in wesentlich anderen Beziehungen stehen sollen, doch scheint mir aus dem Satz hervorzugehen, dass das Verhalten derselben in Gegensatz zu dem Verhalten der Sp. R. überhaupt gestellt werden soll.

Wiewohl nun nichts ein solch wesentlich anderes Verhalten voraussetzen lässt, vielmehr das gerade Gegentheil zu behaupten bei weitem näher liegend erscheinen muss, habe ich doch eine wenig freiwillige Unterbrechung meiner experimentellen Untersuchungen zu der keineswegs mühelosen Arbeit benutzt, aus meinen Siedecurven solche Tangenten oder doch diesen Tangenten entsprechende Zahlen abzuleiten.

Ich habe aus den für die Drucke 5, 10, 15, 20 und 25 mm berechneten Siedepunkten der von mir untersuchten Körper (vergl. S. 83 bis 99 meiner Schrift) diese Abschnitte der Siedecurven neu construirt und zwar in der Weise, dass, da 1 mm Quecksilberdruck durch 4 mm der Zeichnung wiedergegeben, die ursprüngliche Siedecurve im vierfachen Maassstabe ausgeführt wurde, dann habe ich immer von 2.5 mm zu 2.5 mm die entsprechenden Schnittpunkte der Curven mit den Ordinaten abgelesen und die Differenzen solcher zwei aufeinander folgender Ordinaten notirt.

Die wirklichen Tangenten, resp. die Differentialquotienten stehen sehr nahezu in demselben Verhältniss wie diese Differenzen der Ordinatenabschnitte; infolge dessen werden die Verhältnisse dieser Differenzen sehr angenähert das Gleiche lehren müssen, was die Tangenten, resp. die Differentiale lehren würden.

Bevor ich die Zahlen selbst folgen lasse, bemerke ich noch, dass alle neu construirten Curven auf das genaue Hineinfallen der beob-

[1]) Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen, Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, Barth. 1885.

Tabelle I.

Name	7.5–10	10–12.5	12.5–15	15–17.5	17.5–20	20–22.5	M.-G.	Sdp.
								Grad
Isoamylbenzoat [1] . . .	618	380	340	327	323	310	192	262.0
Isoamylisovalerat . . .	568	490	430	350	290	235	172	194.0
Brombenzol	518	425	385	320	294	231	157	156.0
Xylidin	512	451	392	328	277	195	121	211.5
Cuminol [12]	498	480	400	298	262	235	148	232 0
Phenylsenföl [2]	490	425	390	365	340	280	135	218.5
Isobutylbenzoat	490	423	397	355	315	272	178	237.0
Aethylsalicylat	490	445	385	315	285	265	166	231.0
Aethyloxalat [3]	430	390	320	270	275	213	142	185.3
Allylsenföl	430	362	328	285	265	203	99	148.2
Pikolin [4]	426	375	335	312	278	252	93	126.2
Isovaleriansäure [5] . .	400	363	318	282	250	242	102	173.0
Benzylchlorid	396	279	250	240	231	222	126.5	179.0
Bromal	380	330	300	253	237	220	281	174.0
Bromtoluol	377	330	310	275	265	229	171	183.0
Pyridin	370	320	290	245	235	215	79	114.5
Parachlortoluol [6] . . .	368	325	274	247	223	214	126.5	161.5
Mesityloxyd	365	335	305	269	241	234	98	130.0
Chlorbenzol	364	344	292	243	215	190	112.5	129.0
Isoamylalkohol	360	325	280	232	208	190	88	129.7
Nitrobenzol	355	305	285	265	250	223	123	205.0
Propionsäureanhydrid	348	316	286	265	253	237	130	167.0
Anilin	340	292	268	243	272	210	93	182.0
Benzaldehyd [7]	322	260	240	225	215	200	106	180.0
Dichlorhydrin [8]	318	267	237	228	215	200	129	182.0
Bromoform [9]	309	255	235	222	211	205	253	150.0
Buttersäure	295	270	245	220	210	202	88	161.5
Isobuttersäure [10] . . .	290	268	234	242	216	190	88	152.0
Oenanthol	275	260	240	200	190	180	114	155.0
Phenaethol	280	240	230	205	202	185	122	172.0
Isobutylacetat	270	243	217	193	182	170	116	112.0
Propionsäure [11] . . .	260	250	225	210	205	185	74	139.4
Essigsäureanhydrid . .	255	245	235	220	200	180	102	136.4

Ich gebe alle Aenderungen an, soweit sie 0.1° C. des Kochpunktes übersteigen:

[1]) Isoamylbenzoat: Die Curve wurde geändert und der Kochpunkt bei 15 mm 22.0° für 21.6° und bei 25 mm 34.4° für 34.8° gesetzt.

[2]) Phenylsenföl: Kochpunkt bei 15 mm 99.2° für 99.4°.

[3]) Aethyloxalat: Die Curve ist im oberen Theile kaum richtig. Kochpunkt bei 15 mm 21.0° für 21.6°.

[4]) Pikolin: Kochpunkt bei 25 mm 42.2° für 42.0°.

[5]) Isolvaleriansäure: Kochpunkt bei 10 mm 71.8° für 70.9°. Dieser Punkt beruht offenbar auf einer Unrichtigkeit, da die beiden beobachteten Punkte bei 10.58 und 10.68 mm mit der geänderten Curve gut übereinstimmen.

[6]) Parachlortoluol: Kochpunkt bei 15 mm 54.9° für 54.2°.

[7]) Benzaldehyd: Kochpunkt bei 20 mm 23.7° für 23.4°.

[8]) Dichlorhydrin: Die Curve war unrichtig; bei der neu construirten fallen die beobachteten Punkte bei 8.27, 10.28 und 24.30 mm genau in die Curve. Doch hat dieselbe, da sie nicht fortgeführt, nur bedingten Werth.

[9]) Bromoform: Kochpunkt bei 20 mm 50.2° für 49.9°.

[10]) Isobuttersäure: Kochpunkt bei 15 mm 60.8° für 60.4°.

[11]) Propionsäure: Kochpunkt bei 15 mm 51.3° für 51.6°.

[12]) Cuminol: Die Curve dürfte kaum ganz richtig sein.

achteten Punkte geprüft wurden, dass ich gewissenhaft alle Aenderungen, die etwa an den Ausgangszahlen vorgenommen werden mussten, in den Anmerkungen zur Tabelle mitgetheilt habe, und dass weiter die Zahlen der Tabelle absichtlich ohne die geringste Aenderung genau, wie ich sie ablesen konnte, aufgeführt sind. Nicht mit in den Bereich dieser Untersuchnng habe ich solche Körper gezogen, bei denen sich Beobachtungen unter dem Druck 20 mm nicht fanden. Bei einigen ergab es sich, dass die gewonnenen Punkte ohne wesentliche Aenderung sich in dem um das vierfache vergrösserten Maassstabe zu einer stetig gekrümmten Curve nicht wohl vereinigen liessen; auch solche Körper wurden selbstredend ausgeschlossen. Geordnet habe ich in der Tabelle I die Körper nach der Grösse des Neigungswinkels der Siedecurve zur Abscissenachse und den Zahlen das Molekulargewicht, wie auch den Siedepunkt beigefügt. (Siehe vorstehende Tabelle S. 2101.)

Die Tabelle lehrt, dass ein Ordnen der verschiedenen Körper nach der Grösse des Neigungswinkels der Siedecure zur Abscissenachse allein Aufschluss über irgend welche Beziehung der Körper zu einander nicht zu geben vermag, und dass ebensowenig wie das Molekulargewicht allein maassgebend ist für die Höhe des Siedepunktes bei 760 mm, es maassgebend ist für die Krümmung der Siedecurve, vielmehr wohl beide Grössen (Siedepunkt und Krümmung) durch den Bau der Molekel beeinflusst werden und zwar, wie ich anzunehmen geneigt bin, der Siedepunkt durch den inneren Bau, die Siedecurve durch die absolute Grösse der Molekel (vergl. auch meine Schrift S. 103). Recht deutlich zeigen die Zahlen das Flacherwerden der Curve und geben damit einen gleich deutlichen Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung des Verlaufs überhaupt wie auch des Theils derselben, welchem ich allerdings den wesentlichsten Werth beilegen zu dürfen glaubte. Dass die Zahlen den Verlauf der Krümmung nicht immer als einen ganz regelmässigen erscheinen lassen, darf nicht Wunder nehmen, da ich wiederholt betont, dass die von mir erhaltenen Zahlen nur als Näherungswerthe gelten können, dass die ursprüngliche Curve um das vierfache vergrössert wurde, dass weiter nur sehr wenige Punkte zur Construction der ursprünglichen Curven verwendet wurden, und dass endlich die hier durch dreistellige Ziffern dargestellten Differenzen thatsächlich nur geringe sind.

In der folgenden Tabelle II habe ich die Zahlen dem Siedepunkte und der chemischen Zusammensetzung nach geordnet; theils um dieselben nicht sämmtlich wiederholen zu müssen, theils auch um die Sache anschaulicher zu machen, gebe ich nur die den Drucken 7.5 bis 10 mm und 20 bis 22.5 mm entsprechenden Differenzen der Ordinatenabschnitte zugleich mit der Sp. R. für 0 mm und dem Siedepunkte für 760 mm. Fortgelassen habe ich alle Körper, die sich in eine der vertretenen chemischen Gruppen nicht einordnen liessen.

Tabelle II.

Name	Sdp.	Sp. R.	7.5—10 mm	20—22.5 mm
	Grad			
Isoamylbenzoat	262.0	0.2060	618	310
Isobutylbenzoat	237.0	0.2018	490	272
Aethylsalicylat	231.0	0.1993	490	265
Isoamylisovalerat . . .	194.0	0.1980	568	235
Aethyloxalat	185.3	0.1660	430	213
Isobutylacetat	112.0	0.1402	270	170
Isovaleriansäure . . .	173.0	0.1580	400	242
Buttersäure	161.5	0.1480	295	202
Isobuttersäure	152.0	0.1475	290	190
Propionsäure	139.4	0.1378	260	185
Propionsäureanhydrid .	167.0	0.1645	348	237
Essigsäureanhydrid . .	136.4	0.1442	255	180
Cuminol	232.0	0.2073	498	235
Benzaldehyd	180.0	0.1755	322	200
Oenanthol	155.0	0.1622	275	180
Phenylsenföl	218.5	0.2005	490	280
Allylsenföl	148.2	0.1758	430	203
Pikolin	126.2	0.1635	426	252
Pyridin	114.5	0.1575	370	215
Xylidin	211.5	0.1900	512	195
Anilin	182.0	0.1664	340	210
Nitrobenzol	205.0	0.1800	355	223
Brombenzol	156.0	0.1845	518	231
Chlorbenzol	129.0	0.1608	364	190
Bromtoluol	183.0	0.1825	377	229
Parachlortoluol	161.5	0.1755	368	214

»Es genügt eine einzige aus dieser Tabelle ersichtliche Thatsache anzuführen, und sämmtliche Erscheinungen, die diese Grösse zeigt, gleichzeitig auszudrücken:

Die Grösse ändert sich direct proportional dem Siedepunkte, will sagen: in gleichem Sinne wie der Siedepunkt eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder

Atomkomplexes geändert wird, ändert sich auch diese Grösse[1]).«

Vorstehendes sind die Worte, die sich auf S. 103 meiner Schrift an die Tabelle der Sp. R. anschliessen. Ich habe nur für Sp. R. dort hier Grösse gesetzt. Es ist damit der oben angeführte Satz des Hrn. Prof. Naumann auf S. 975 dieser Zeitschrift, nachdem die betreffenden Tangenten in wesentlich anderen Beziehungen stehen sollten als die Sp. R., völlig widerlegt.

Obiges Resultat birgt aber auch durchaus nichts Neues, denn es sagt nur, dass die Neigungswinkel der Siedecurven zweier Körper sich für jeden Punkt der Curven im gleichen Sinne wie der Siedepunkt bei 760 mm Druck ändern, mithin wird dadurch nur das früher schon Gefundene bestätigt. Allerdings hätte ich neben der Sp. R. seiner Zeit auch noch etwa die Tangenten der Neigungswinkel bestimmen können, ohne jedoch wie ich eben zeigte, zu anderen oder auch nur sprechenderen Resultaten zu gelangen. Da nun die ursprünglichen Siedecurven zu derartigen Betrachtungen an sich nicht geeignet waren, so hätte zu den zweien noch eine dritte Reihe Curven construirt und berechnet werden müssen und das mit einem Arbeitsaufwand, der durch die zu gewinnenden Resultate in keiner Weise gerechtfertigt worden wäre.

Auf S. 975 dieser Zeitschrift schreibt Hr. Prof. Naumann weiter: »Wie wenig sich Kahlbaum über die eigentliche Bedeutung der Sp. R. klar ist, ergiebt sich in schlagender Weise aus folgendem besonders betonten Resultat und aus seiner Auffassung desselben: »In gleichem Sinne wie der Siedepunkt eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder Atomcomplexes geändert wird, ändert sich auch die Sp. R. So einfach dieses Abhängigkeitsverhältniss ist, so ist es doch nicht, wie es wohl scheinen möchte, selbstverständlich.«« (Ich nenne dieses aus meiner Schrift citirte Abhängigkeitsverhältniss Resultat I).

Hr. Prof. Naumann fährt dann fort: »Und doch ist es selbstverständlich! Die Versuche, deren Ergebnisse durch die Curve dargestellt werden, lehren, dass die Differenzen der Siedepunkte und zwar nicht allein homologer Körper bei niederem Druck geringer sind als bei gewöhnlichem Luftdruck und überhaupt mit steigendem Druck zunehmen ....« (Ich nenne diesen meiner Arbeit entlehnten Aufschluss über die Siedepunktsdifferenzen zweier Körper bei wechselndem Druck Resultat II).

Nein! Resultat I ist durchaus nicht selbstverständlich. Es wird es erst durch Resultat II. Da nun aber Resultat II erst sehr viel später gefunden werden konnte, ist die Behauptung, Resultat I beweise,

[1]) Das Nichthineinpassen des Isoamylvalerats sowie auch der drei Benzolderivate ändert natürlich an der Allgemeingiltigkeit des Satzes nichts.

wie wenig ich mir selbst über den Werth der Sp. R. klar gewesen sei, unhaltbar.

Die Naumann'sche Behauptung von der Selbstverständlichkeit des Resultats I erkläre ich mir am einfachsten durch eine unrichtige Voraussetzung, zu der meine Zeichnungen möglicherweise mit Veranlassung gegeben haben können. Bei flüchtigem Betrachten derselben macht es allerdings den Eindruck, als ob die Curven sich sämmtlich in oder doch nahezu im Nullpunkt des Coordinatennetzes träfen, so etwa wie ich es in Fig. 1 angedeutet habe. Wäre das in der That der Fall, dann wäre natürlich Resultat I selbstverständlich. Denn wenn stetig gekrümmte Curven sich im Nullpunkt des Coordinatennetzes treffen, ist es ganz klar, dass sich die Tangenten verhalten müssen wie die Neigungswinkel und diese könnten dann in unserem Falle nur von der Höhe des Siedepunktes abhängen.

Diese Voraussetzung ist aber durchaus unrichtig. Nach Maassstab meiner Zeichnungen würden z. B. die Schnittpunkte der Siedecurven des Propylacetats und des Isoamylbenzoats, ich will einmal annehmen, die Zahlen wären richtig gefunden, mit der Ordinate 0 118 mm von einander entfernt liegen, die Curven treffen sich demnach durchaus nicht in einem gemeinsamen Nullpunkt, sondern liegen in einem Coordinatennetze nach Art der Fig. 2.

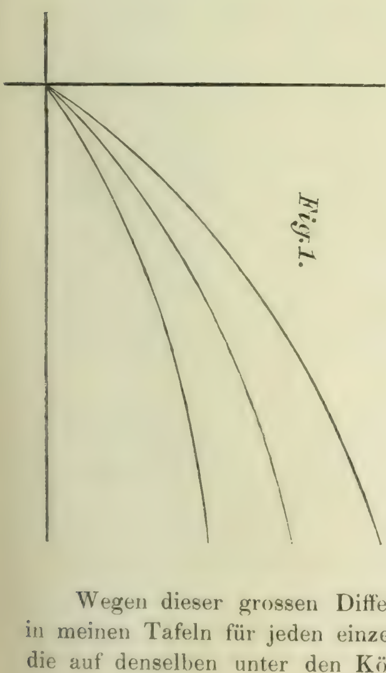


Fig. 1.

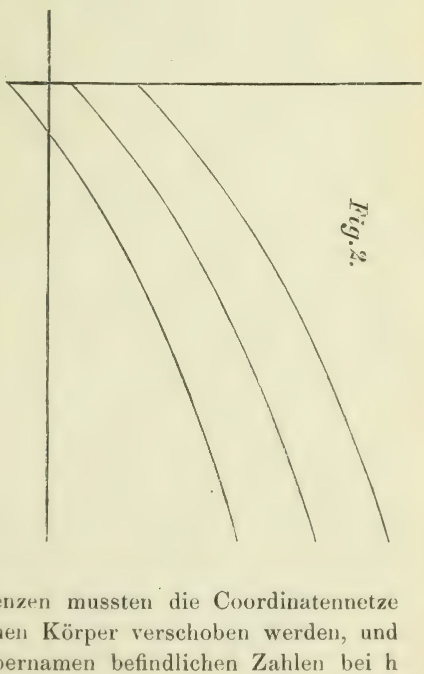


Fig. 2.

Wegen dieser grossen Differenzen mussten die Coordinatennetze in meinen Tafeln für jeden einzelnen Körper verschoben werden, und die auf denselben unter den Körpernamen befindlichen Zahlen bei h

und v geben, was zur Abscissenaxe und zur Ordinatenaxe addirt werden muss, um die wahre Lage der Curve in einem allen gemeinsamen Coordinatennetze zu finden. Die Annäherung, die z. B. die beiden Curven der Buttersäure und der Propionsäure mit sinkendem Druck bis zu dem Punkt meiner tiefsten Beobachtung etwa 10 mm Druck zeigen, beträgt für den Gesammtverlauf derselben, d. h. auf die ganze Länge von 750 mm im Maasstab meiner Zeichnungen, etwa 8 mm. In dem für mich wichtigsten Theile von 50 mm Druck an beträgt diese Annäherung etwa 2 mm. Hätte ich beide Curven in dasselbe Coordinatennetz gezeichnet, so wäre diese Annäherung voraussichtlich übersehen worden, sie aber von 2 getrennten Blättern mit verschobenem Coordinatensystem direct ablesen wollen, ist unmöglich. Die beobachteten Punkte aber lehren, da sie nicht gleichen Drucken angehören, in dieser Beziehung absolut nichts. Damit fällt aber auch die ganze Beweisführung des Hrn. Prof. Naumann zusammen, der immer nur dadurch, dass er das nicht gefundene und aus den Siedecurven direct nicht ablesbare Resultat II voraussetzt, mich der Unbekanntschaft mit der von mir selbst eingeführten Grösse zeihen zu dürfen glaubt.

Mit Vorstehendem sind die beiden wesentlichen Einwendungen des Hrn. Prof. Naumann widerlegt. Was mir Hr. Prof. Naumann füglich hätte entgegenhalten können, wäre gewesen, dass die Zahlen der Sp. R. die Erscheinungen, die sie erläutern sollen, gewissermassen nur verdünnt wiedergeben. Dass ist allerdings richtig. Dabei ist aber zu erwägen, dass der Gedanke der Remission in dem Ausgangssatze meiner ganzen Arbeit: »Dem Sinken des Barometerstandes um 1 cm entspricht ein Sinken der Temperatur um 1^0 C.« enthalten war und dass gerade dieser Satz mit zwingender Nothwendigkeit zur Sp. R. führen musste. Dass ich aus dieser mir so zu sagen aufgedrungenen Grösse und mittelst derselben noch Anderes zu lernen versuchte, war nur natürlich und hat sich der Versuch entschieden gelohnt. Was ich in meinen Resultaten von der Sp. R. selbst glaubte behaupten zu dürfen, habe ich mit aller äusserstem Vorbehalt gegeben (s. z. B. S. 111 m. Schrift), weil ich mir der für derartiges mangelnden Genauigkeit meiner Zahlen deutlichst bewusst war.

Eine besondere mathematische Definition der Sp. R. auszusprechen, hielt ich nach S. 72 m. Schrift für unnöthig und bedauere es nicht, da mich dies davon abhielt, anstatt deutlicher, jedem Chemiker verständlicher, sachlicher Definitionen, wie ich sie gegeben, in mathematisirende Uebersetzungen zu verfallen, wie solche Hr. Prof. Naumann S. 976 dieser Zeitschrift für anschaulicher und einfacher ausgibt.

Im Uebrigen ist die Sp. R. für das Ganze meiner Arbeit durchaus nebensächlich, wie das auch aus der Zusammenstellung der Resultate auf S. 141 und 142 m. Schrift mit wünschenswerthester Deut-

Tabelle III.

Name	Kochpunkt bei 7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5mm Dr.
	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad
Isoamylbenzoat	120.6	124.8	128.6	132.0	135.3	138.4	141.5
Isoamylisovalerat . . .	65.3	71.0	75.9	80.2	83.7	86.6	88.9
Isobutylbenzoat	104.7	109.5	113.7	117.7	121.2	124.4	127.1
Aethylsalicylat	99.4	104.8	109.3	113.0	116.2	119.0	121.7
Cuminöl	98.5	103.5	108.3	112.3	115.3	117.9	120.3
Aethyloxalat	79.6	83.9	87.8	91.0	93.7	96.5	98.6
Propionsäureanhydrid .	55.6	59.1	62.3	65.1	67.8	70.4	72.8
Phenaethol	58.4	61.2	63.6	65.9	67.9	70.0	71.8
Isobutylacetat	16.1	18.8	21.2	23.3	25.2	27.0	28.7
Oenanthol	42.7	45.5	48.1	50.5	52.5	54.4	56.2
Benzaldehyd	61.2	64.3	66.9	69.3	71.6	73.7	75.7
Isovaleriansäure . . .	67.8	71.8	75.3	78.5	81.2	83.7	86.1
Essigsäureanhydrid . .	37.2	39.9	42.6	44.9	47.0	49.2	50.8
Mesityloxyd	22.8	26.5	29.9	32.8	35.5	37.9	40.2
Isoamylalkohol	37.7	41.4	44.6	47.4	49.7	51.8	53.7
Buttersäure	60.6	63.6	66.3	68.7	70.9	73.0	75.0
Isobuttersäure	52.9	55.8	58.5	60.8	63.2	65.4	67.5
Propionsäure	43.9	46.5	49.0	51.2	53.4	55.4	57.2
Dichlorhydrin	67.0	70.2	72.8	75.1	77.4	79.5	81.5
Parachlortoluol	45.1	48.9	52.1	54.9	57.7	59.6	61.7
Benzylchlorid	63.5	66.0	68.8	71.3	73.8	76.1	78.3
Chlorbenzol	22.6	26.3	29.7	32.6	35.6	37.2	39.1
Bromal	58.6	62.4	65.7	68.7	71.2	73.5	75.2
Bromoform	37.8	40.9	43.5	45.8	48.1	50.2	52.3
Bromtoluol	59.6	63.4	66.7	69.8	72.6	75.2	77.4
Brombenzol	36.3	41.5	45.7	49.6	52.8	55.7	58.1
Nitrobenzol	83.5	87.0	90.0	92.9	95.5	98.1	100.3
Xylidin	88.0	93.1	97.6	101.6	104.8	107.6	109.6
Pikolin	20.2	24.4	28.2	31.5	34.6	37.4	39.4
Anilin	69.3	72.7	75.6	78.3	80.7	83.0	85.1
Pyridin	11.7	15.4	18.6	21.5	24.0	26.3	27.5
Phenylsenföl	86.3	91.1	95.4	99.2	102.8	106.2	109.0
Allylsenföl	37.2	41.5	45.1	48.4	51.3	53.8	55.8

lichkeit hervorgeht. Ich hätte deshalb auch auf die Kritik des Hrn. Prof. Naumann kaum geantwortet, wenn nicht die thatsächlich unrichtigen Einwendungen mich dazu gezwungen hätten. Der Schwerpunkt meiner Arbeit liegt vor allem in dem Nachweise, dass die statische u. dynamische Methode der Dampfspannungsbestimmung verschiedene Werthe geben, die Sp. R. war nur die gegebene Leiter, die dahin führte. Ist sie nicht mehr nöthig, wohl — so mag sie verlassen werden.

Zum Schluss will ich noch die Tabelle der Kochpunkte der Körper für den Druck 7.5—22.5 mm und zwar von 2.5 zu 2.5 mm geben, da diese Zahlen für manchen von Interesse sein dürften. Ich habe die Körper nach dem Moleculargewicht geordnet. (Siehe die Tabelle S. 2107.)

Basel, den 15. Juli 1885.

---

417. Georg W. A. Kahlbaum: Brechungsindices der drei Acrylsäuremethylester. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 4. August.)

In Band XIII, pag. 2348 d. Ber. habe ich über polymere Acrylsäuremethylester Mittheilung gemacht. Es hat sich dort bei der Berechnung der Brechungsindices leider ein Rechenfehler eingeschlichen. Bisher habe ich es vermieden eine besondere Berichtigung einzusenden, weil ich immer hoffte, bei einer späteren Veröffentlichung des von mir gesammelten, ziemlich umfangreichen, optischen Materials dazu Gelegenheit zu finden. Da aber andere Arbeiten mich immer weiter davon abführen, so mag eine besondere Berichtigung entschuldigt werden.

Es müssen also die a. a. O. pag. 2350 angegebenen Brechungsindices für 20° folgendermaassen geändert werden:

	Ha	Na	Hβ
Acrylsaures Methyl . . .	1.3959	1.3984	1.4045
Flüssiges Polymeres . . .	1.4575	1.4600	1.4661
Festes Polymeres . . .	1.4700	1.4725	1.4786.

Basel, den 23. Juli 1885.

418. A. Michaelis und W. La Coste: Ueber Phenoxyldiphenylphosphin und einige seiner Derivate.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

In einer früheren Mittheilung [1]) ist unter den Derivaten des Triphenylphosphins auch dessen Oxyd $(C_6H_5)_3PO$ beschrieben worden; mit dieser Verbindung isomer ist ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, der uns aus theoretischen Gründen, die in der nachfolgenden Mittheilung eingehend erörtert werden sollen, ein besonderes Interesse zu verdienen schien. Diese Verbindung, welche wir als Phenoxyldiphenylphosphin bezeichnen wollen, lässt sich leicht durch Einwirkung von Phenol auf Diphenylphosphorchlorür erhalten. Das zur Darstellung derselben erforderliche Diphenylphosphorchlorür wurde nach dem von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Link [2]) beschriebenen Verfahren durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit reinem Phosphenylchlorid im Ueberschuss und Ausziehen des Reactionsproductes mit trockenem Benzol gewonnen; dabei hat es sich als zweckmässig erwiesen, den nach dem Abdestilliren des Benzols und der Hauptmenge des unveränderten Phosphenylchlorids hinterbleibenden höher siedenden Rückstand unter stark vermindertem Druck in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Man erhält dann das Diphenylphosphorchlorür als vollkommen farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 57 mm zwischen 210 und 215° siedet; reines Phosphenylchlorid siedet unter den gleichen Bedingungen bei 140—142°. Destillirt man das Rohproduct unter gewöhnlichem Druck, so ist das Diphenylphosphorchlorür meist gelblich gefärbt und enthält leicht etwas freien Phosphor, der sich wahrscheinlich in Folge einer beim Erhitzen eintretenden Zersetzung harzartiger, phosphorhaltiger Verunreinigungen bildet.

Zur Darstellung des Phenoxyldiphenylphosphins wurde Diphenylphosphorchlorür, welches bei der oben angegebenen Temperatur siedete, in einem mit Kühlrohr verbundenen Destillirkölbchen mit reinem Phenol in geringem Ueberschuss erwärmt; da sich Diphenylphosphorchlorür und ebenso die daraus hervorgehende Phenolverbindung an der Luft leicht oxydirt, ist es nothwendig, während der Einwirkung durch den mit Quecksilber abgeschlossenen Apparat fortwährend einen langsamen Strom vollkommen trockenen Wasserstoffgases hindurchzu-

---

[1]) Diese Berichte XV, 802; Ann. Chem. 229, 295.

[2]) Ann. Chem. 207, 208.

leiten. Die unter Abspaltung von Salzsäure vor sich gehende Reaction, deren Verlauf ausgedrückt wird durch die Gleichung

$$(C_6H_5)_2PCl + HOC_6H_5 = (C_6H_5)_2POC_6H_5 + HCl,$$

beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Sobald keine nennenswerthen Mengen Salzsäure mehr entweichen, erhitzt man, um die letzten Antheile derselben zu entfernen, etwas stärker und leitet gleichzeitig Wasserstoff in das flüssige, schwach gelblich gefärbte Reactionsproduct ein, bis dieses vollkommen chlorfrei ist. Um unverändertes Phenol zu beseitigen, erhitzt man die Flüssigkeit nach Entfernung des aufsteigenden Kühlrohres gleichfalls unter Einleiten von Wasserstoff längere Zeit auf 200° und unterwirft dann den Rückstand unter stark vermindertem Druck der fractionirten Destillation.

Das Phenoxyldiphenylphosphin geht unter 62 mm Druck zwischen 265 und 270° als farbloses oder hell gelblich gefärbtes Oel über, dann steigt der Siedepunkt und man erhält namentlich gegen Ende der Destillation nicht unbedeutende Mengen einer unter den gleichen Bedingungen bei etwa 310° siedenden Verbindung, welche beim Erkalten fest wird und sich im Laufe der Untersuchung als Diphenylphosphinsäurephenoläther

$$(C_6H_5)_2P{<}^{O}_{OC_6H_5}$$

erwies. Dieser Körper verdankt seine Entstehung einem Gehalt des Diphenylphosphorchlorürs an Diphenylphosphoroxychlorid

$$(C_6H_5)_2P{<}^{O}_{Cl},$$

das sich ganz ausserordentlich leicht beim Aufbewahren des Chlorürs, Umgiessen desselben u. s. w. bildet und das schon bei der früheren Untersuchung des Diphenylphosphorchlorürs in den höher siedenden Antheilen desselben aufgefunden worden ist.

Auch bei der Einwirkung von Luft auf das Phenoxydiphenylphosphin bildet sich dieser Körper, so dass man bei der Destillation im Vacuum nur einen völlig von Luft freien Gasstrom (zur Vermeidung des Stossens) durch die Capillare des Apparates in die Flüssigkeit eintreten lassen darf[1]).

Um das Phenoxyldiphenylphosphin vom angegebenen Siedepunkt von dem Phenoläther der Diphenylphosphinsäure, der stets in geringer Menge mit übergeht, zu befreien, braucht man, wie die Ergebnisse

[1]) Dasselbe gilt für die Destillation des Diphenylphosphorchlorürs. Wie leicht sich diese Verbindung oxydirt, geht daraus hervor, dass etwa 30 g dieser Substanz, die sich in einer anscheinend sehr gut schliessenden mit Glasstopfen versehenen Flasche befanden, beim Aufbewahren in ungefähr vierzehn Tagen völlig in Oxychlorid übergegangen waren.

der Analyse beweisen, das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, ölartige Product nach einigem Stehen in gut verschlossenem Gefäss nur mehrmals in einer Kältemischung stark abzukühlen und von den die Wand des Gefässes als compacte Masse auskleidenden Krystallen abzugiessen.

Die Analyse führte zu nachstehenden Werthen:

I. 0.3438 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1686 g Wasser und 0.9734 g Kohlensäure, entsprechend 0.018775 g Wasserstoff und 0.26547 g Kohlenstoff.

II. 0.2346 g Substanz, von einer zweiten Darstellung herrührend, lieferten 0.1106 g Wasser und 0.665 g Kohlensäure, entsprechend 0.01292 g Wasserstoff und 0.18136 g Kohlenstoff.

Bei einer mit der gleichen Substanz ausgeführten Phosphorbestimmung [1]) wurden aus 0.1718 g Substanz 0.0684 g $Mg_2P_2O_7$ erhalten, entsprechend 0.1912 g Phosphor.

	Ber. für $C_6H_5OP(C_6H_5)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	77.67	77.21	77.30	pCt.
H	5.40	5.46	5.50	»
P	11.16	—	11.13	»

Das reine Phenoxyldiphenylphosphin ist ein farbloses, dickes, in Alkohol und Aether lösliches Oel, dessen specifisches Gewicht bei 24° C. 1.140 beträgt, bezogen auf Wasser von 4° C. Da der Körper unter gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung siedet, im luftverdünnten Raum dagegen, wie schon oben bemerkt wurde, ohne eine Veränderung zu erleiden flüchtig ist, so musste auch die Bestimmung der Dampfdichte unter vermindertem Druck ausgeführt werden. Zu dem Zweck hat sich ein, dem V. Meyer'schen nachgebildetes Verfahren, welches weiter unten in einer besonderen Mittheilung näher beschrieben werden soll, als recht brauchbar erwiesen.

Die bei zwei im Schwefeldampf ausgeführten Bestimmungen erhaltenen Zahlen sind folgende:

1. 0.1066 g Substanz verdrängten 9.3 ccm Stickstoff gemessen über Wasser bei 24° und unter 750 mm Barometerstand.

2. 0.1263 g Substanz verdrängten 11.1 ccm Stickstoff gemessen bei 24.2° C. und 752.5 mm Barometerstand.

---

[1]) Die Phosphorbestimmung wurde durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf höhere Temperatur ausgeführt. Diese Methode, welche namentlich auch bei Schwefel- und Arsenbestimmungen sehr scharfe Zahlen giebt, scheint einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein; die in dieser Richtung von dem Einen von uns (La Coste) angestellten Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluss gelangt.

	Ber. für $C_6H_5OP(C_6H_5)_2$	Gefunden I.	II.
Dichte	9.68	10.07	9.97 pCt.

Beim Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz wird das Phenoxyldiphenylphosphin zähflüssig ohne jedoch zu erstarren. An der Luft erleidet es schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine Veränderung, welche einerseits auf die Einwirkung des Sauerstoffs, andererseits auf die der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen ist.

Leitet man durch die Verbindung unter Erwärmen einige Zeit Sauerstoff, so erhält man eine zähflüssige Masse, aus der sich bei längerem Stehen oder rascher beim Verdünnen mit Aether farblose Krystalle ausscheiden, welche mit dem weiter oben schon erwähnten Diphenylphosphinsäurephenoläther identisch sind; die gleichen Krystalle erhält man auch, wenn man die Verbindung in dünner Schicht ausgebreitet mehrere Wochen dem Einfluss trockener Luft aussetzt. Aehnlich wie mit Sauerstoff vereinigt sich der Körper auch mit Schwefel und Selen, sowie mit Brom und verhält sich somit diesen Elementen gegenüber vollständig wie das Triphenylphosphin.

Kocht man Phenoxyldiphenylphosphin anhaltend mit Wasser, so wird Phenol gebildet und die in erster Phase entstehende diphenylphosphinige Säure zerfällt sofort in der früher von Gleichmann und dem Einen von uns angegebenen Weise in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Die an ihrem Schmelzpunkt, sowie an der charakteristischen Form ihrer Krystalle leicht erkennbare Säure liess sich aus dem bei der Destillation des Reactionsproductes hinterbleibenden Rückstand leicht abscheiden; das in reichlicher Menge entstandene Phenol wurde aus dem Destillat durch Bromwasser als Tribromphenol gefällt, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und durch Sublimation gereinigt den Schmelzpunkt 94—95^0 zeigte. Die Zersetzung wird durch die Gleichungen ausgedrückt:

$$(C_6H_5)_2POC_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2POH + C_6H_6OH$$

$$2(C_6H_5)_2POH = (C_6H_5)_2PO.OH + (C_6H_5)_2PH.$$

In gleicher Weise, wie durch Wasser, nur bedeutend rascher wird das Phenoxyldiphenylphosphin durch Natronlauge gespalten; nimmt man das Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre vor, so macht sich der charakteristische Geruch nach Diphenylphosphin deutlich bemerkbar; unterlässt man das Zuleiten von Wasserstoff, so oxydirt sich dieser Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Diphenylphosphinsäure. Unterwirft man die alkalische Lösung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Destillation, so enthält das Destillat wieder reichliche Mengen von Phenol, während sich im Rückstande Diphenylphosphinsäure vorfindet.

Das Phenoxyldiphenylphosphin vereinigt sich, was besonders bemerkenswerth ist und seine Aehnlichkeit mit Triphenylphosphin sehr deutlich hervortreten lässt, wie dieses mit Benzylchlorid sowie mit Jodmethyl beim Erwärmen zu krystallisirbaren, ziemlich beständigen Verbindungen, die durch Wasser namentlich leicht in der Hitze unter Abspaltung von Phenol und Bildung von entsprechend zusammengesetzten Phosphinoxyden zersetzt werden.

Um diese Aehnlichkeit mit Triphenylphosphin hervorzuheben, haben wir den Namen Phenoxyldiphenylphosphin[1]) gewählt. Man könnte die Verbindung auch als Diphenylphosphinigsäurephenoläther bezeichnen, da sie in der That der Aether der hypothetischen Verbindung $(C_6H_5)_2P.OH$ ist und sich auch bei der Zersetzung durch Wasser als solcher verhält.

Diphenylphosphinsäurephenoläther, (Phenoxyldiphenylphosphinoxyd) $\begin{matrix} C_6H_5O \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > PO$.

Der Phenoläther der Diphenylphosphinsäure wird, wie oben schon angeführt wurde, als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenoxyldiphenylphosphins, sowie bei der directen Oxydation des letzteren durch Sauerstoff erhalten, und lässt sich auch aus dem Bromadditionsproduct des Phenoxyldiphenylphosphins durch Behandeln mit Wasser leicht gewinnen.

Versetzt man eine Lösung von Phenoxyldiphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff nach und nach mit kleinen Mengen einer verdünnten Lösung von Brom, so wird dieses unter Erwärmung aufgenommen; die Farbe der Bromlösung verschwindet sofort, während sich gleichzeitig eine gelblich weisse Trübung bemerkbar macht und bei weiterem Zusatz von Brom ein honiggelbes Harz ausscheidet, das an feuchter Luft stark raucht. In analysirbarer Form konnte dieses Additionsproduct, das seiner Entstehung und seinem Verhalten zufolge als Phenoxyldiphenylphosphindibromid $\begin{matrix} C_6H_5O \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > PBr_2$ anzusprechen ist, nicht erhalten werden. Um den Körper in den Phenoläther der Diphenylphosphinsäure überzuführen trennt man, sobald kein Brom mehr aufgenommen wird, die Tetrachlorkohlenstofflösung von dem entstandenen Harz und übergiesst dieses mit Wasser. Unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff erhält man zunächt ein dickes Oel, das jedoch nach kurzem Kochen mit einer verdünnten,

[1]) Der Ausdruck Phenoxyl entsprechend Aethoxyl, Methoxyl schien uns passender als Oxyphenyl zu sein, da man auch eine Verbindung $(C_6H_5)_2PC_6H_4OH$ als Oxyphenyldiphenylphosphin bezeichnen könnte.

mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Sodalösung zu einer festen röthlich gelb gefärbten Masse erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in kleinen farblosen Nadeln, welche genau wie der auf anderen Wegen erhaltene Körper bei 135—136° schmelzen.

Um nachzuweisen, dass wirklich der Diphenylphosphinsäurephenoläther vorlag wurde die Verbindung auch noch aus dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylphosphinsäure entstehenden Chlorid dargestellt. Erwärmt man nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids, welches sich bei der Wechselwirkung von Diphenylphosphinsäure und Phosphorpentachlorid neben Diphenylphosphoroxychlorid $(C_6H_5)_2P \lessdot {O \atop Cl}$ bildet, den hochsiedenden Rückstand mit Phenol bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man bei der Destillation nach Entfernung des überschüssigen Phenols ein über 360° siedendes Oel, welches beim Stehen in der Kälte erstarrt; aus Alkohol umkrystallisirt zeigt es vollkommen dieselben Eigenschaften, wie die in anderer Weise dargestellten als Phenoläther der Diphenylphosphinsäure bezeichnete Verbindung. Der Diphenylphosphinsäurephenoläther krystallisirt aus alkoholischen Lösungen je nach der Concentration in kleinen farblosen Nadeln oder in kurzen ziemlich derben Prismen. Bei sehr langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung erhält man zuweilen grosse gut ausgebildete, durchsichtige Tafeln. Die Verbindung ist in Wasser so gut wie unlöslich; in heissem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, von kaltem wird sie in bedeutend geringerer Menge aufgenommen, in Aether ist sie schwer löslich. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und auch im luftverdünnten Raum scheint der Aether nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig zu sein, bei der Bestimmung der Dampfdichte wurde daher eine etwas zu grosse Zahl (11.16 statt 10.16) erhalten und im Erhitzungsgefäss fand sich eine geringe Menge eines braunen Harzes.

Bei der Analyse wurden aus 0.3048 g Substanz 0.1444 g Wasser und 0.8190 g Kohlensäure erhalten, entsprechend 0.01608 g Wasserstoff und 0.22336 g Kohlenstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	73.45	73.28 pCt.
H	5.11	5.28 »

Phenoxyldiphenylphosphinsulfid ${C_6H_5O \atop (C_6H_5)_2} \gg PS$.

Noch leichter wie mit Sauerstoff vereinigt sich das Phenoxyldiphenylphosphin mit Schwefel; giesst man eine Lösung beider Körper in Schwefelkohlenstoff zusammen, so macht sich eine schwache Erwärmung bemerkbar und beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Sulfid als farblose krystallinische Masse, die sich schwer

in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff löst. Aus siedendem Alkohol krystallisirt die Verbindung in kurzen feinen Nadeln, aus Aether in kleinen durchsichtigen Prismen, die bei 124° schmelzen. Enthält die Verbindung etwas freien Schwefel beigemengt, was selbst bei Anwendung berechneter Mengen der Componenten leicht vorkommt, so setzt man beim Umkrystallisiren einige Tropfen Phenoxyldiphenylphosphin zu.

Bei einer durch Erhitzen mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr ausgeführten Schwefelbestimmung wurden aus 0.3986 g Substanz 0.3070 g $BaSO_4$ erhalten, entsprechend 0.04219 g Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	10.34	10.59 pCt.

Phenoxyldiphenylphosphinselenid, $\begin{matrix} C_6H_5O \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > PSe$.

Aehnlich wie mit Schwefel, nur bedeutend schwieriger vereinigt sich das Phenoxyldiphenylphosphin auch mit Selen; um das Selenid zu erhalten erhitzt man berechnete Mengen beider Componenten bis das Selen gelöst ist, nimmt das Reactionsproduct mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung freien Selens mit Cyankaliumlösung. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende dicke harzartige Rückstand, welcher beim Behandeln mit kaltem Alkohol allmählich krystallinisch erstarrt, wird durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von einer anhängenden harzartigen Verunreinigung möglichst befreit und dann aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung auf diese Weise in feinen, fast farblosen Nädelchen, oder gelblich gefärbten körnigen Krystallen, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem bedeutend leichter löslich sind und bei 114—115° schmelzen. Es ist bemerkenswerth, dass bei den Verbindungen des Phenoxyldiphenylphosphins mit Sauerstoff, Schwefel, Selen der Schmelzpunkt regelmässig fällt, während er bei den entsprechenden Verbindungen des Triphenylphosphins steigt.

Phenoxyldiphenylbenzylphosphoniumchlorid,
$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > P < \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}.$$

Wie schon weiter oben angegeben wurde, vereinigt sich das Phenoxyldiphenylphosphin gerade wie Triphenylphosphin leicht mit Benzylchlorid und mit Jodmethyl; um die Benzylverbindung darzustellen, erhitzt man den Körper kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Benzylchlorid und reinigt das beim Erkalten sich ausscheidende gelblich gefärbte krystallinische Pulver durch Waschen mit wasser-

freiem Aether. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmilzt die Verbindung unter theilweiser Zersetzung zwischen 232 bis 236°; sie beginnt jedoch schon gegen 194° zu erweichen.

0.2208 g Substanz lieferten 0.0778 g Chlorsilber, entsprechend 0.019239 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8.765	8.713 pCt.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Benzylverbindung in Phenol, Salzsäure und Diphenylbenzylphosphinoxyd, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5 . O . P \begin{cases} (C_6H_5)_2 \\ CH_2 . C_6H_5 \\ Cl \end{cases} + H_2O$$

$$= C_6H_5 . OH + HCl + OP \begin{cases} (C_6H_5)_2 \\ CH_2 . C_6H_5 \end{cases} .$$

Das Diphenylbenzylphosphinoxyd krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193°.

Bei der Verbrennung gaben 0.2052 g Substanz 0.1108 g Wasser und 0.5872 g Kohlensäure, entsprechend 0.012338 g Wasserstoff und 0.160144 g Kohlenstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	78.06	78.04 pCt.
H	5.835	6.013 »

Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid,

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > P < \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} .$$

Diese ziemlich leicht veränderliche Verbindung lässt sich am besten durch längeres Erwärmen von Phenoxyldiphenylphosphin mit überschüssigem reinem Jodmethyl am Rückflusskühler in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten; beim Erkalten scheidet sie sich zunächst als Harz ab, das beim Behandeln mit wasserfreiem Aether allmählich zu einer gelblich gefärbten, körnig krystallinischen Masse erstarrt. Ueber Schwefelsäure getrocknet schmilzt die Verbindung unter theilweiser Zersetzung zwischen 134 und 136°; ein Erweichen macht sich schon gegen 131° bemerkbar.

Eine Jodbestimmung ergab die Reinheit des Körpers: 0.3266 g Substanz lieferten 0.1832 g AgJ, entsprechend 0.09898 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	30.20	30.31 pCt.

Das Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid riecht an feuchter Luft schwach nach Phenol und zerfliesst allmählich unter Zersetzung;

beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen färbt es sich unter Abscheidung von Jod rasch braun. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in ganz ähnlicher Weise wie die Benzylverbindung; es entstehen Phenol, Jodwasserstoff und Diphenylmethylphosphinoxyd $\frac{(C_6H_5)_2}{CH_3}>PO$. Dieser Körper ist schon früher von v. Soden[1]) und dem Einen von uns in ganz ähnlicher Weise aus dem Triphenylmethylphosphoniumjodid durch Einwirkung von Alkalien oder Silberoxyd erhalten worden; während sich bei dem Phenoxyldiphenylmethylphosphoniumjodid Phenol abspaltet, so bildete sich dort Benzol:

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\Big\} P <\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} + H_2O = C_6H_5OH + \begin{matrix} CH_3 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\Big\} PO + HJ,$$

$$(C_6H_5)_3P <\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} + KOH = C_6H_6 + \begin{matrix} CH_3 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\Big\} PO + KJ.$$

Durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, schmolzen die nach beiden Reactionen erhaltenen Körper bei 111 bis 112° und erwiesen sich auch in ihren anderen Eigenschaften als völlig identisch.

Unter gewissen Bedingungen, die wir jedoch noch nicht völlig augeklärt haben, wird bei der Einwirkung von Jodmethyl die Phenoxylgruppe durch Methyl ersetzt, indem das schon früher von Link und dem Einen von uns dargestellte Diphenyldimethylphosphoniumjodid $\frac{(C_6H_5)_2}{(CH_3)_2}>PJ$ ensteht. Wir erhielten diese Verbindung einmal beim Erhitzen von Phenoxyldiphenylphosphin und Jodmethyl in ätherischer Lösung unter Druck, wobei zugleich freies Jod ausgeschieden wurde. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt wie die oben genannte Verbindung (245°) und lieferten 36.68 pCt. Jod, während die Formel $\frac{(C_6H_5)_2}{(CH_3)_2}>PJ$ 37 pCt. verlangt.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch anführen, dass auch das Diphenylphosphorchlorür die Fähigkeit besitzt sich mit Benzylchlorid und Jodmethyl zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen. Das durch Erhitzen mit Benzylchlorid erhaltene Product bildet ein bräunlich gefärbtes krystallinisches Pulver, welches, wie aus seinem Verhalten hervorgeht, als Diphenylbenzylphosphindichlorid $\frac{(C_6H_5)_2}{C_6H_5CH_2}>PCl_2$ aufzufassen ist. Der Luft ausgesetzt, zieht die Verbindung Wasser an und verwandelt sich in eine zähe harzartige Masse; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Salzsäure und das oben schon beschriebene Diphenylbenzylphosphinoxyd vom Schmelzpunkt 192—193°.

[1]) Ann. Chem. 229, 316.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass Phenoxyldiphenylphosphin und Triphenylphosphin durchaus analoge Körper sind und sich in ihrem chemischen Verhalten zum Verwechseln gleichen, während sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Folgende Zusammenstellung wird dies noch deutlicher hervortreten lassen:

Derivate des Phenoxyldiphenylphosphins		Derivate des Triphenylphosphins	
$\begin{matrix}C_6H_5O\\(C_6H_5)_2\end{matrix} > P$ flüssig		$(C_6H_5)_3P$ Monokl. Krystalle Schmp. 79°	
	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
$\begin{matrix}C_6H_5O\\(C_6H_5)_2\end{matrix} > PO$	136	$(C_6H_5)_3PO$	253.5
$\begin{matrix}C_6H_5O\\(C_6H_5)_2\end{matrix} > PS$	124	$(C_6H_5)_3PS$	157.5
$\begin{matrix}C_6H_5O\\(C_6H_5)_2\end{matrix} > PSe$	114	$(C_6H_5)_3PSe$	183.5
$\begin{matrix}C_6H_5O\\(C_6H_5)_2\end{matrix} > P < \begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$	134—136	$(C_6H_5)_3P < \begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$	182.5
$\begin{matrix}C_6H_5O\\(C_6H_5)_2\end{matrix} > P < \begin{matrix}CH_2 . C_6H_5\\Cl\end{matrix}$	232—236	$(C_6H_5)_3P < \begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix}$	287.5

419. A. Michaelis und W. La Coste: Ueber die Valenz des Phosphors.

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Die Frage nach der Constitution des Phosphorpentachlorids, welches zwar nach der heute gebräuchlichen Auffassungsweise als Atomverbindung, PCl_5, betrachtet wird, das aber wegen seines bei höherer Temperatur eintretenden Zerfalls in Phosphorchlorür und Chlor auch als Molekülverbindung $PCl_3 . Cl_2$ aufgefasst worden ist, hat trotz ihrer Wichtigkeit bei Ableitung des chemischen Werthes des Phosphors und überhaupt der Elemente der Stickstoffgruppe eine endgültige Entscheidung auf experimentellem Wege noch nicht gefunden.

Würtz hat zwar nachgewiesen, dass sich Phosphorpentachlorid in einer Atmosphäre von Phosphorchlorür unzersetzt verdampfen lässt und annähernd die richtige Dampfdichte zeigt; da jedoch die Existenz von Molekülverbindungen im Gaszustand theoretisch nicht ausge-

schlossen und auch in einzelnen Fällen (z. B. bei der dampfförmigen Essigsäure) durch Versuche wahrscheinlich gemacht worden, so liess sich das Phosphorpentachlorid auch fernerhin noch als Molekülverbindung betrachten, und selbst nach Entdeckung des dem Pentachlorid analog zusammengesetzten, in Gaszustand beständigen Phosphorpentafluorids durch T. E. Thorpe, ist von den Anhängern der in zweiter Linie genannten Betrachtungsweise der Einwand erhoben worden, dass auch diese Verbindung sich als molekulare Addition, $PFl_3 . Fl_2$, betrachten lasse und somit kein zwingender Grund vorliege[1], dieselbe zu verlassen.

Je nachdem man die eine oder die andere der beiden Auffassungsweisen annimmt, hat man den Phosphor entweder als fünfwerthiges oder als dreiwerthiges Element zu betrachten und gelangt dann natürlich für eine Reihe von Phosphorverbindungen zu verschiedenen Constitutionsformeln; ist der Phosphor fünfwerthig, so kommt beispielsweise dem Phosphoroxychlorid die Constitution $O{=}P{\equiv}Cl_3$ zu; ist er dagegen dreiwerthig, so muss die Constitution des Körpers durch die Formel $P\langle^{Cl_2}_{OCl}$ ausgedrückt werden. Dieser letzteren Formel entspricht nach T. E. Thorpe[2]) das specifische Volum des Phosphoroxychlorids, während sich die Bildung des Körpers aus Phosphorpentachlorid und Wasser, sowie die meisten seiner Reactionen unter Zugrundlegung der Constitutionsformel mit fünfwerthigem Phosphor leichter erklären lassen.

Eine Entscheidung zu Gunsten der Fünfwerthigkeit des Phosphors würde sich nun mit Sicherheit dann treffen lassen, wenn es möglich wäre, eine dem Phosphoroxychlorid isomere Verbindung darzustellen, bei der man ihrer Entstehung und ihrem Verhalten zufolge zu der Annahme genöthigt wäre, dass eines ihrer Chloratome durch Vermittlung von Sauerstoff an den Phosphor gebunden sei. Eine solche Verbindung ist nun allerdings nicht bekannt und wird sich auch kaum erhalten lassen, da sie voraussichtlich sehr unbeständiger Natur sein dürfte. Derivate dieser und der ihr isomeren Verbindung, in welchen die Chloratome durch eine gleiche Anzahl Phenylgruppen ersetzt sind, lassen sich dagegen ohne grosse Schwierigkeit gewinnen.

Ein Körper von der Zusammensetzung $PO(C_6H_5)_3$, das Triphenylphosphinoxyd, ist schon früher von dem einen von uns im Verein mit Gleichmann[3]) und v. Soden[4]) untersucht worden; dieses

[1]) A. Naumann, Grundlehren der Chemie 1879, 51.

[2]) Diese Berichte VIII, 326. 331.

[3]) Diese Berichte XV, 803.

[4]) Ann. Chem. 229, 305.

Triphenylphosphinoxyd bildet sich beim Erwärmen seines Hydroxyds, $(C_6H_5)_3P(OH)_2$, welches seinerseits aus Triphenylphosphindibromid durch Kochen mit Wasser oder besser Natronlauge, sowie durch Oxydation von Triphenylphosphin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten wird. Durch vollkommen analoge Processe wird auch das Phosphoroxychlorid aus Phosphorpentachlorid, beziehungsweise Phosphorchlorür erzeugt; wir haben somit die folgenden Beziehungen:

$$P{<}^{Cl_3}_{Cl_2} \longrightarrow P{<}^{Cl_3}_{O} \longleftarrow PCl_3$$

Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Phosphorchlorür.

$$P{-}^{(C_6H_5)_3}_{Br_2} \longrightarrow P{<}^{(C_6H_5)_3}_{O} \longleftarrow P(C_6H_5)_3$$

Triphenylphosphindibromid. Triphenylphosphinoxyd. Triphenylphosphin.

Um die Molekulargrösse des Triphenylphosphinoxyds im Gaszustand festzustellen, wurde seine Dampfdichte bestimmt und zwar, weil der Siedepunkt sehr hoch liegt, im luftverdünnten Raum nach dem weiter unten näher beschriebenen Verfahren. Die Bestimmungen konnten im Schwefeldampf ausgeführt werden.

1. 0.1073 g Substanz verdrängten 9.3 ccm Luft von 22.2° C. bei 745 mm Barometerstand.

2. 0.1003 g Substanz verdrängten 9.0 ccm Luft von 22.6° C. bei 745 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Dichte	9.68	10.11	9.788 pCt.

Das specifische Gewicht des festen, durch Destillation gereinigten Triphenylphosphinoxyds wurde bei 22.6° zu 1.2124 gefunden, bezogen auf Wasser von 4° C.

Nun ist in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt worden, dass durch Einwirkung von Phenol auf Diphenylphosphorchlorür eine zweite Verbindung von der Formel $(C_6H_5)_3PO$ erhalten wird, der ihrer Bildung zufolge die Constitution $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ zukommen muss.

Nimmt man den Phosphor dreiwerthig an, resp. giebt man dem Phosphoroxychlorid die Formel $P{<}^{Cl_2}_{OCl}$, so müsste die genannte Verbindung identisch sein mit dem Triphenylphosphinoxyd. Diese beiden, nachgewiesenermaassen im Gaszustand beständigen Körper, welche somit die durch die Formel $C_{18}H_{15}PO$ ausgedrückte Molekulargrösse besitzen, sind jedoch durchaus verschieden und zwar nicht nur hinsichtlich ihrer chemischen, sondern auch ihrer physikalischen Eigenschaften.

Das Triphenylphosphinoxyd ist ein fester, bei 153.5° schmelzender Körper, welcher gegen Brom, Sauerstoff, Schwefel, Selen, sowie gegen Benzylchlorid und Jodmethyl vollkommen indifferent ist, während das isomere Phenoxyldiphenylphosphin eine dicke, ölige Flüssigkeit bildet, die sich nicht nur mit all' den genannten Elementen leicht vereinigt, sondern auch, wie die substituirten Phosphorwasserstoffe, mit den Halogenalkylen krystallisirbare Additionsproducte liefert, mithin prägnant die Eigenschaften einer Verbindung des dreiwerthigen Phosphors zeigt.

Der einzige Einwand, den man obiger Beweisführung entgegenhalten kann, dass nämlich der Sauerstoff in der zuletzt genannten Verbindung in Form von Hydroxyl vorhanden sei, dass also ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2PC_6H_4.OH$ vorliege, lässt sich leicht widerlegen.

Bei einem solchen Monohydroxylderivat des Triphenylphosphins liegt durchaus kein Grund vor zu der Annahme, dass der Oxyphenylrest $-C_6H_4.OH$ weniger fest mit dem Phosphoratom verbunden sei als die beiden anderen Phenylgruppen; jedenfalls würde ein solcher Rest nicht durch einfaches Kochen mit Wasser als Phenol abgespalten werden, während das in der That beim Phenoxyldiphenylphosphin ganz leicht zu bewirken ist.

Ferner ist der durch Oxydation des Phenoxyldiphenylphosphins erhaltene Körper, $(C_6H_5)_3PO_2$, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, identisch mit dem aus Diphenylphosphinsäure erhaltenen Phenoläther, $(C_6H_5)_2PO.OC_6H_5$, während bei Annahme der Formel $(C_6H_5)_2PC_6H_4.OH$ ein hydroxylirtes Triphenylphosphinoxyd entstehen müsste.

Wir sind daher vollkommen berechtigt, in dieser Verbindung eine Phenylgruppe durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Phosphor verbunden anzunehmen.

Ein Oxytriphenylphosphin würde überdies die characteristischen Eigenschaften der Phenole besitzen, sich namentlich in ätzenden Alkalien in der Kälte lösen und durch Säuren wieder ausgefällt werden, während das Phenoxyldiphenylphosphin in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich ist und sich beim Kochen unter Abspaltung von Phenol völlig zersetzt.

Somit kann man die Constitution dieses Körpers nur durch diejenige Formel ausdrücken, in welcher es als Derivat des bis jetzt unbekannten isomeren Phosphoroxychlorids erscheint. Dann aber vermögen wir uns von der Constitution des isomeren Triphenylphosphinoxyds, das sich seiner Entstehung und seinem Verhalten nach ebenfalls nicht als Hydroxylderivat des Triphenylphosphins betrachten lässt, nur dann Rechenschaft zu geben, wenn wir es gerade wie das Phos-

phoroxychlorid als Verbindung des fünfwerthigen Phosphors betrachten. Wir haben somit die folgenden Beziehungen:

Phenoxyldiphenylphosphin	Triphenylphosphinoxyd
$(C_6H_5)_2\overset{III}{P}---O---C_6H_5$	$(C_6H_5)_3\overset{V}{P}=O$
Isophosphoroxychlorid	Phosphoroxychlorid
$Cl_2P . OCl$ (unbekannt)	$Cl_3\overset{V}{P}=O$

Betrachten wir nun den chemischen Werth als eine Eigenschaft der ihrer Natur nach unveränderlichen Atome, so müssen wir den Phosphor und entsprechend auch die übrigen Elemente der Stickstoffgruppe als constant fünfwerthig annehmen und alle dem Phosphorwasserstoff, Phosphorchlorür u. s. w. entsprechenden Phosphorverbindungen sowie die analog zusammengesetzten Verbindungen der dem Phosphor nahestehenden Elemente als ungesättigt betrachten. Diese letztere Auffassungsweise findet im Verhalten des Phenoxyldiphenylphosphins und des Diphenylphosphorchlorürs, welche ja auch den ungesättigten Phosphorverbindungen zugerechnet werden müssen, eine weitere Stütze, da sich dieselben nicht nur mit Selen, Schwefel, Sauerstoff, Brom u. s. w., sondern auch mit den Halogenalkylen direct zu vereinigen vermögen.

Aachen, den 31. Juli 1885.

---

420. W. La Coste: Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Substanzen im luftverdünnten Raum.

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

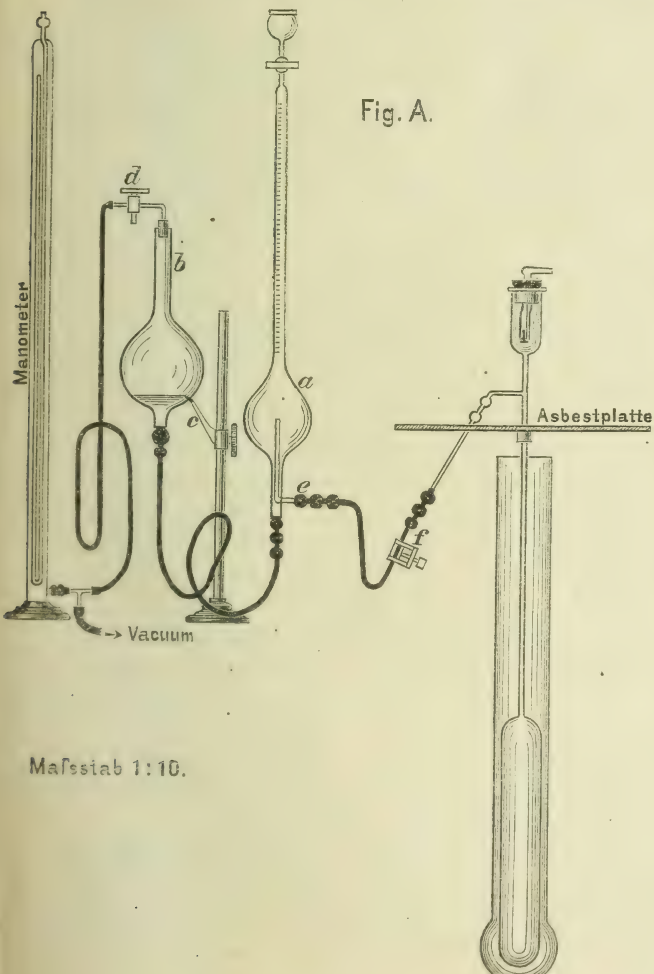
(Eingegangen am 3. August.)

Bei der Bestimmung der Dampfdichte sehr hoch siedender Substanzen kommt ausser dem Verfahren von Dumas, welches jedoch bei höherer Temperatur viel weniger scharfe Zahlen giebt als bei niederer, und dem nur in beschränktem Maasse anwendbaren Metallverdrängungsverfahren eigentlich nur das Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer in Betracht, welches jedoch bei Substanzen, die nicht vollständig ohne Zersetzung sieden, oft ziemlich bedeutend von der Theorie abweichende Werthe liefert. Noch weniger genau sind in diesem Fall die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Resultate, wenn man nicht von der von Habermann angegebenen Modi-

fication des Dumas'schen Verfahrens Gebrauch machen will, welche die Ausführung der Bestimmungen im luftverdünnten Raum gestattet, deren Anwendung bei hohen Temperaturen jedoch mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

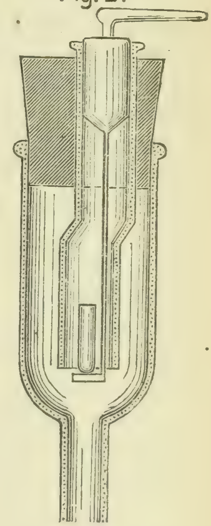
Im Phenoxyldiphenylphosphin, welches in den beiden vorhergehenden Mittheilungen beschrieben wurde, lag nun eine solche bei hoher Temperatur nicht ohne Zersetzung siedende Substanz vor, bei welcher die Bestimmung der Dampfdichte von besonderer Wichtigkeit

Fig. A.



Maſsstab 1:10.

Fig. B.



Maſsstab 1:2.

erschien; eine solche Bestimmung konnte natürlich nur unter vermindertem Druck ausgeführt werden. Ich war nun bestrebt, das in der

Ausführung so bequeme Verfahren von V. Meyer derart zu modificiren, dass es sich auch im luftverdünnten Raum unter einem Druck von 50—60 mm durchführen lässt; der Apparat[1]), dessen ich mich schliesslich zu diesem Zweck bedient habe, ist vorstehend abgebildet.

Das zum Erhitzen der Substanz dienende Gefäss unterscheidet sich von dem gewöhnlich gebräuchlichen nur dadurch, dass der untere, cylindrische Theil bedeutend grösser ist; bei Substanzmengen, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen etwa 10 ccm Luft verdrängen, haben sich bei dem angegebenen geringeren Druck Gefässe von ungefähr 500 ccm Inhalt als vollkommen ausreichend erwiesen. Die Messröhre *a*, Fig. A, welche zum Auffangen der verdrängten verdünnten Luft dient, ist in Zehntelcubikcentimeter getheilt und trägt am oberen Ende einen gut schliessenden Hahn mit Trichter; unterhalb der Theilung ist die Röhre zu einer etwa 300 ccm fassenden Kugel erweitert. Das seitlich angesetzte, durch ein kurzes, starkwandiges Stück Gummischlauch mit dem Entwicklungsgefäss in Verbindung stehende Zuleitungsrohr *e* muss derart eingeschmolzen werden, dass es bis etwa in die Mitte der Kugel reicht; andernfalls werden leicht Luftblasen durch den über das untere Ende der Messröhre geschobenen, etwa 1 m langen Schlauch nach dem mit ihr verbundenen birnförmigen Gefäss *b* von 500 ccm Rauminhalt übergerissen. Ein auf dieses Gefäss aufgesetzter Dreiweghahn *d* ermöglicht es, dasselbe mit der Pumpe und dem Manometer oder mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen.

Die zum Einwerfen der mit der Substanz beschickten Eimerchen dienende Vorrichtung, welche sich auch bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen als sehr zweckmässig bewährt hat, ist in Fig. B im Durchschnitt abgebildet; dieselbe besteht aus einer kurzen, beiderseits offenen Glasröhre, welche in der Mitte eine derartige Biegung enthält, dass ihr oberer Schenkel parallel mit dem unteren läuft, aber gegen diesen um einige Millimeter seitlich verschoben erscheint; sie wird mittelst eines durchbohrten Gummistopfens in das Entwickelungsgefäss fest eingesetzt. Oben wird diese Röhre durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, welcher in einen über das untere Ende etwas hervorragenden und daselbst senkrecht zur Achse zu einer kleinen Platte verbreiterten starken Glasfaden ausläuft; durch einfaches Drehen des Stopfens wird das Eimerchen zum Fallen gebracht.

Bei Ausführung einer Bestimmung füllt man, während der Quetschhahn *f* geschlossen ist, die Messröhre und einen Theil des Gefässes *b* mit ausgekochtem Wasser, stellt dessen Niveau an der Spitze *c* ein, verschliesst sodann das auf constante Temperatur erhitzte und, wenn

[1]) Die sämmtlichen, zur Durchführung der Bestimmungen erforderlichen Glasapparate hat Hr. Corn. Heinz in Aachen nach meinen Angaben in tadelloser Ausführung geliefert.

nöthig, zuvor mit Stickstoff gefüllte Verdampfungsgefäss und evacuirt nun unter langsamem Oeffnen des Quetschhahnes. Sobald das Manometer seinen höchsten Stand erreicht hat, schliesst man den Quetschhahn, lässt durch den Hahn *d* Luft nach *b* eintreten, entfernt die in der Messröhre abgesperrte Luft und evacuirt so lange in gleicher Weise, bis in die Messröhre keine Luftblasen mehr übertreten; alsdann wirft man die Substanz ein und hält während des Verdampfens das bei *c* eingestellte Niveau des Sperrwassers durch Senken des Gefässes *b* auf gleicher Höhe. Sobald keine Volumvergrösserung mehr erfolgt, schliesst man den Quetschhahn und misst das verdrängte Luftvolum unter gewöhnlichem Druck.

Die Methode lässt sich auch bei unzersetzt flüchtigen Substanzen dann mit Vortheil verwenden, wenn sie die Anwendung eines Metallbades, in welchem die Glasgefässe beim Eintauchen so leicht springen, zu umgehen gestattet; ihre Brauchbarkeit ergiebt sich aus den in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten, bei Ausführung einiger Controlbestimmungen erhaltenen Zahlen.

Name der Verbindung	Gewicht der angewandten Substanz g	Volum der verdrängten Luft ccm	Temperatur	Barometerstand mm	Dichte Gefunden	Dichte Berechnet
Naphtalin	0.1034	20.9	23.1°	756	4.291	4.423
Naphtalin	0.0952	18.6	24.6°	757	4.464	—
Naphtalin	0.0767	14.4	22.0°	756	4.594	—
Diphenyl	0.0901	14.1	28.0°	747	5.76	5.33
p-Nitrotoluol	0.0682	12.6	23.6°	756	4.707	4.736
	0.0599	11.2	21.8°	754.5	4.618	—
Diphenylamin	0.0628	9.4	22.4°	755	5.782	5.842
Diphenylamin	0.0571	8.65	24.4°	755	5.772	—
Azobenzol	0.0776	10.5	24.2°	755	6.455	6.292
Azobenzol	0.0732	10.35	22.3°	755	6.118	—
Triphenylphosphinoxyd	0.1073	9.3	22.2°	745	10.11	9.68
	0.1003	9.0	22.6°	745	9.788	—
Phenoxydiphenylphosphin	0.1066	9.3	24.0°	750	10.07	9.68
	0.1263	11.1	24.2°	752.5	9.972	—

Aachen, 31. Juli 1885.

421. Br. Lachowicz und M. Nencki: Ueber das Parahämoglobin.

(Eingegangen am 5. August.)

Im 4. Hefte der diesjährigen Berichte, S. 392, hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit N. Sieber die Beobachtung mitgetheilt, dass Oxyhämoglobinkrystalle mehrere Stunden mit starkem Alkohol stehen gelassen in eine, in Wasser unlösliche, ebenfalls krystallinische Modification von gleicher procentischer Zusammensetzung übergehen. Die Entstehung dieses Körpers — des Parahämoglobins — ist nach der dort ausgesprochenen Ansicht, die Folge einer Atomverschiebung im Molekül des Oxyhämoglobins oder dessen Polymerisation. Die Resultate der weiteren Untersuchung des Parahämoglobins sind der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

Wir haben zunächst grössere Quantitäten des Körpers aus Pferdeblut dargestellt. Reines, zweimal aus Wasser umkrystallisirtes und mit 25 pCt. Alkohol gut ausgewaschenes Oxyhämoglobin wurde mit etwa dem 10fachen Gewichte absoluten Alkohols übergossen und mehrere Stunden im Eisschranke stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Oxyhämoglobin in die Paramodification übergegangen, d. h. in Wasser vollkommen unlöslich geworden. Die Krystalle wurden ein wenig dunkler und bestanden bei der mikroskopischen Besichtigung aus kurzen, dicken Säulen, allem Anscheine nach, dem quadratischen Systeme angehörend. Die meisten sind gut ausgebildet und nur einzelne waren etwas verbogen. Die Krystalle sind doppelbrechend. Bringt man trockenes oder mit absolutem Alkohol befeuchtetes Parahämoglobin auf ein Objectglas, so leuchten die Krystalle im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols. Sie lassen rothe und grüne Lichtstrahlen durch. Das Leuchten ist aber schwächer als bei den Oxyhämoglobinkrystallen. Suspendirt man die in Wasser unlöslichen Krystalle und schüttelt kräftig in einem Reagenzröhrchen, so dass sie gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt sind, so sieht man im Spectralapparate bei guter Beleuchtung deutlich die beiden Streifen des Oxyhämoglobins. Viel besser kann man die beiden Streifen an einzelnen grossen Parahämoglobinkrystallen im Mikrospectralapparate sehen. Wir haben sie mit einem Zeiss'schen Mikrospectroskop an mehr als vier Monate alten Parahämoglobinkrystallen sehr gut sehen können. Die beiden Streifen sind nur, auch bei frisch dargestelltem Parahämoglobin, nicht so scharf wie bei Oxyhämoglobin, mehr verwaschen.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Parahämoglobins gegen ammoniakhaltigen Alkohol. Dass durch wässerige Mineralsäuren

oder Alkalien Parahämoglobin, wenn auch langsam, in Hämatin und Eiweiss zerlegt werde, wurde schon früher angegeben. Das Verhalten der Krystalle gegen alkoholisches Ammoniak, und zwar bei Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, ist dagegen ein ganz anderes, indem sie sich daraus umkrystallisiren lassen. Wird Parahämoglobin mit absolutem Alkohol, der bei 0^0 mit Ammoniak gesättigt wurde, geschüttelt, und zwar in einer verkorkten Flasche oder Reagenzrohr, so dass Luft nicht hinzutreten kann, so geht ein geringer Theil mit schön rother Farbe in Lösung, welche in dünner Schicht im Spectrum nur einen Streifen ziemlich genau in der Mitte zwischen D und E zeigt. Diese Lösung bleibt tagelang unverändert. Filtrirt man nun dieselbe in ein grosses flaches Uhrglas, so dass Alkohol und Ammoniak sich rasch verflüchtigen können, so setzt sich am Boden des Uhrglases ein Theil des Parahämoglobins als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, welcher dann unter dem Mikroskope als kurze, vierseitige Prismen ganz von dem Aussehen und Farbe des ursprünglichen Parahämoglobins erscheint. Die Krystalle sind doppelbrechend und durchsichtiger als die ursprünglichen. Nach kurzer Zeit zerfallen auch diese an der Luft in Eiweiss und Hämatin. Obgleich nun das Umkrystallisiren des Parahämoglobins auf diese Weise jedesmal gelingt, so ist es begreiflich, dass wir bei der Zersetzbarkeit der Krystalle in der alkalischen Mutterlauge nur so viel davon isoliren konnten, um ihre Eigenschaften resp. ihre Eiweissnatur zu constatiren. Nach monatelangem Stehen in verkorkten Flaschen nimmt die Parahämoglobinlösung einen Stich in's Bläuliche an und an Stelle des einen Streifens sieht man dann im Spectrum zwei scharf begrenzte, ähnlich den Lösungen des Oxy- oder Kohlenoxydhämoglobins. Ihre Lage ist nur mehr nach dem Violett zu verschoben. Sobald die ammoniakalisch alkoholische Parahämoglobinlösung statt des einen die zwei Absorptionsstreifen zeigt, werden beim Verdunsten derselben keine Krystalle mehr erhalten. Auch dieser Versuch wurde öfter und immer mit gleichem Resultate wiederholt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier die gleiche Erscheinung vorliegt, wie sie schon früher bei ganz anderer Versuchsanordnung Hoppe-Seyler[1]) beobachtete. Er beschreibt sie folgendermaassen: »Verdünnte Natronlauge mit Blutfarbstofflösung nach Entfernung des Sauerstoffs durch anhaltenden Wasserstoffstrom im zugeschmolzenen Kugelapparate gemischt, giebt eine prächtig gefärbte Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung nur einen Streifen ziemlich genau in der Mitte zwischen der Liniengruppe D und E im Spectrum hervorruft. Die Mischung blieb ziemlich unverändert, als sie einige Zeit auf 90^0 im Wasserbade erhitzt war. Nur wurde sie etwas trübe und weniger schön gefärbt. Nach einiger Zeit zeigten sich

[1]) Dessen med.-chem. Untersuchungen. Berlin 1866–67. S. 573.

bei der Spectraluntersuchung zwei Streifen, nämlich die beiden des Stokes'schen reducirten Hämatins, von denen der erste sehr scharfe, dunkle Streif mit dem obigen in der Mitte zwischen D und E beobachteten völlig identisch ist.«

Bei dem Zerfall des Parahämoglobins in Eiweiss und Hämin ist nicht allein Sauerstoff, sondern auch Feuchtigkeit betheiligt, wovon wir uns durch folgende Versuche überzeugten.

In einen, mit Quecksilber gefüllten Eudiometer wurden 9.5 ccm (auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt) trockenes Sauerstoffgas eingeführt; sodann in einem kleinen Gläschen, in welchem durch ammoniakhaltigen Alkohol alle Luft ausgetrieben wurde, ca. 0.5 g Parahämoglobinkrystalle in den Sauerstoffraum hineingeschoben und schliesslich, mittelst einer gebogenen Pipette, 25 ccm stark ammoniakhaltiger absoluter Alkohol zugesetzt. Nach einiger Zeit löste sich ein Theil der Krystalle im Alkohol mit rother Farbe auf und die Lösung zeigte, spectroskopisch untersucht, nur den einen breiten Streifen zwischen D und E. So blieb die Lösung zwei Tage lang, während welcher Zeit sie öfter mit Sauerstoff geschüttelt wurde, und ihr Spectrum zeigte keine Spur eines Absorptionsstreifens im Roth. Das Eudiometer wurde hierauf sammt seinem Inhalt in Wasser gebracht und sofort nach Zutritt des letzteren änderte sich die Farbe der Lösung. Sie wurde braunroth, das Absorptionsband zwischen D und E verschwand und statt dessen wurde der Hämatinstreifen im Roth sichtbar. Ob Sauerstoff absorbirt wurde, konnte in diesem Versuche wegen der Beimengung von Ammoniak nicht ermittelt werden. Dass dies aber der Fall ist, ergab die Wiederholung des Versuches mit folgender Modification: 0.3612 g Parahämoglobin wurden in einem Gläschen in ein mit Sauerstoff und Quecksilber gefülltes Eudiometer gebracht, und nachdem die zur Berechnung des Sauerstoffvolumens nöthigen Zahlen notirt wurden, liessen wir mittelst gebogener Pipette 55 ccm 5 pCt. Kalilauge hinzu. Die Auflösung des Parahämoglobins in Alkali geschieht sehr langsam, obgleich wir sie durch häufiges Schütteln unterstützten. Erst nach viertägigem Stehen ist alles in Lösung gegangen. Das Eudiometer wurde jetzt in Wasser überbracht und das rückständige Sauerstoffvolumen abgelesen. Das Resultat dieses Versuches war folgendes: Ursprüngliches Sauerstoffvolum auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt = 36.29 ccm. Nach Zusatz von Kalilauge und vollkommener Auflösung der Krystalle das Volum des rückständigen Sauerstoffs = 20.83 ccm. Bei der Auflösung daher von 0.3612 g über SO_4H_2 getrockneten Parahämoglobins wurden absorbirt 15.36 ccm = 0.021969 g Sauerstoff oder 6.08 pCt. Es ist dies bis jetzt der einzige von uns angestellte quantitative Versuch und bedarf daher der Wiederholung. Wir werden auch prüfen, ob beim Uebergang des Oxyhämoglobins in Methämoglobin, welcher letztere Körper

aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verbindung von Hämin mit Eiweiss ist, nicht ebenfalls atmosphärischer Sauerstoff absorbirt werde.

In der Erwartung, dass vielleicht das Parahämoglobin leichter darin löslich sein wird, haben wir statt Aethyl- Methylalkohol angewendet. Doch war die Löslichkeit in beiden Fällen ziemlich die gleiche, so dass wir beim Verdunsten der filtrirten Lösung in ammoniakalischem Methylalkohol nicht mehr Parahämoglobinkrystalle erhielten, als wie aus ammoniakalischem Aethylalkohol.

Lässt man Parahämoglobinkrystalle einige Zeit im Wasser liegen, so quellen sie darin auf und verlieren ihr Doppelbrechungsvermögen.

Im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols bleiben die Krystalle ganz dunkel. Nimmt man aber das Deckgläschen von dem Präparate weg und lässt das Wasser verdunsten, so tritt die Erscheinung der Doppelbrechung deutlich hervor. Dieses Spiel kann am gleichen Präparate öfter wiederholt werden. Das Aufquellen ist die einzige Veränderung, welche Wasser an den Parahämoglobinkrystallen hervorruft. Sie können jedoch wochenlang darin liegen, ohne die Krystallform zu verlieren.

Die Ueberführung des Oxyhämoglobins in die unlösliche Modification legte uns die Frage nahe, wie sich das Kohlenoxydhämoglobin und das Methämoglobin gegen Alkohol verhalten würden. Wir haben zu dem Zwecke zunächst Kohlenoxydhämoglobin aus Pferdeblut dargestellt. Die zweimal aus lauwarmem Wasser umkrystallisirten Krystalle, durch Liegen auf Fliesspapier von dem grössten Theil der Mutterlauge befreit, wurden einerseits mit absolutem Alkohol, andererseits mit Aether übergossen und längere Zeit stehen gelassen. Es gelang uns aber nicht, daraus die entsprechende Paraverbindung zu erhalten. In Alkohol und Aether halten sich die Krystalle monatelang unverändert und behalten ihr Doppelbrechungsvermögen. Lässt man sie aber trocken an der Luft liegen, so schrumpfen sie zusammen und werden zu einer braunen, amorphen Masse. In Wasser suspendirt, quellen sie auf und sind in wenigen Minuten ebenfalls in eine amorphe Masse verwandelt. Aehnlich verhält sich das Methämoglobin, nur ist hier der Uebergang in den amorphen Zustand ein fast augenblicklicher. Hüfner hat vor Kurzem gefunden, dass das Methämoglobin aus Schweineblut krystallinisch erhältlich sei. Nach Hüfner's Vorschrift dargestellte Methämoglobinkrystalle lassen sich ebenfalls in Alkohol und Aether unverändert aufbewahren. In Berührung mit Wasser gehen sie sofort in den amorphen Zustand über.

H. Struve[1]), welcher schon früher constatirte, dass die Oxyhämoglobinkrystalle durch Alkohol ohne Veränderung ihrer Form in

[1]) Mémoires de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. VII. série 1884. S. 32.

Wasser unlöslich waren, giebt an, dass man den Parahämoglobinkrystallen durch Behandlung mit ammoniakalischem Spiritus, Eisessig oder concentrirter Schwefelsäure den Farbstoff entziehen kann, ohne dass sie ihre Krystallform verlieren. Ebenso werden die durch Alkohol in den unlöslichen Zustand übergeführten Blutkrystalle durch Schütteln mit Chlorwasser rasch und vollständig entfärbt, wobei durchaus keine Veränderung der Krystalle zu bemerken ist. Auf Grund dieser seiner Beobachtung spricht H. Struve die Ansicht aus: »dass die Hämoglobinkrystalle als Krystalle einer farblosen, eiweissartigen Substanz aufzufassen sind, die bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt werden konnten, sondern immer von kleinen, aber überaus gleichen Quantitäten eines oder verschiedener Blutfarbstoffe mechanisch gefärbt sind.«

Diese Ansicht ist schon viel früher von Lehmann vertreten worden. Aus unseren oben mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass bei der Abspaltung des Farbstoffes aus den Blutkrystallen Sauerstoff und Wasser in Reaction treten. Diese Thatsache spricht nicht zu Gunsten der Auffassung von Struve. Allerdings ist aus unseren Versuchen nicht zu ersehen, welcher von den beiden Bestandtheilen des Parahämoglobins — der Farbstoff oder das Eiweiss — den Sauerstoff absorbirt. Nach unseren bisherigen Kenntnissen ist die Annahme wahrscheinlicher, dass der Farbstoff oxydirt werde. Es bleibt aber dabei nicht ausgeschlossen, dass auch der eiweissartige Bestandtheil ebenfalls Sauerstoff aufnehme. Die bemerkenswerthen Beobachtungen Struve's bedürfen weiterer Untersuchungen. Vielleicht dass seine durch Chlorwasser farblos gewordenen Hämoglobinkrystalle aus wasserfreiem, ammoniakalischem Alkohol sich ebenfalls umkrystallisiren lassen. Die Angabe des Hrn. v. Stein[1]), dass durch Schütteln von Blut mit Thierkohle aus der farblosen, filtrirten Lösung, farblose Hämoglobinkrystalle erhältlich seien, konnten wir nicht bestätigen. Reine Oxyhämoglobinkrystalle wurden in lauwarmem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Das braunrothe Filtrat zeigte im Spectrum den Methämoglobinstreifen und aus der Lösung schieden sich nach Zusatz von Alkohol und ruhigem Stehen im Eisschrank am folgendem Tage Krystalle ab, welche sich bei genauer Untersuchung als Methämoglobin erwiesen. Der Grund hiervon kann wohl darin liegen, dass die Thierkohle Spuren von einem Ferricyansalze enthielt, wodurch das Oxyhämoglobin in Methämoglobin verwandelt wurde. Die Thierkohle reagirte völlig neutral und es ist nicht ausgeschlossen, dass die Porosität der Kohle diese Veränderung verursachte. Als wir die gleiche Oxyhämoglobinlösung durch eine dicke Schicht von Thierkohle filtrirten, blieb alles Hämoglobin auf dem Filter. Das Filtrat

---

[1]) Virchow's Archiv, Bd. 97, S. 483.

war zwar farblos, enthielt aber nur Spuren durch Essigsäure und Ferrocyankalium nachweisbaren Eiweissstoffes. Es steht dies in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Krysinski[1]), wonach Hämoglobin oder Eiweiss durch Schütteln mit Thierkohle aus wässerigen Lösungen vollkommen entfernt werden kann.

Bern, im Juli 1885.

---

422. Emil Fischer und Carl Bülow: Ueber das Benzoylaceton[2]).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. August.)

Die Darstellung des Benzoylacetons aus dem Benzoylacetessigäther ist eine Operation, welche bei geringen Abänderungen bezüglich der Ausbeute sehr verschiedene Resultate liefert.

Nach mannichfachen Versuchen sind wir bei folgendem, recht ergiebigen Verfahren stehen geblieben, dessen ausführliche Beschreibung wir aus dem angeführten Grunde für nöthig halten. Zur Bereitung des Benzoylacetessigäthers[3]), dessen Reinheit von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Verseifung ist, löst man Acetessigäther in der 6—7 fachen Menge trockenen Aethers, fügt dann die für 1 Atom berechnete Menge Natrium, am besten in Form von feinem Draht hinzu und lässt das Gemisch am Rückflusskühler unter zeitweisem Umschütteln so lange stehen, bis das Metall in Natracetessigäther umgewandelt ist. Jetzt lässt man zu der breiartigen Masse das Benzoylchlorid, welches mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt ist, langsam hinzufliessen. Die Operation kann mit beliebig grossen Mengen ausgeführt werden.

Sobald der Geruch des Chlorids verschwunden ist, versetzt man die Masse mit Wasser zur Lösung des Chlornatriums und verdampft die abgehobene ätherische Schicht auf dem Wasserbade. Der zurückbleibende Benzoylacetessigäther wird zur Reinigung zweimal in der $1^1/_2$ fachen Menge Alkohol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und

---

[1]) Ueber Suspension und Lösung. Sitzungsberichte der Jenaischen Gesellschaft für Medicin und Naturwissenschaft. Jahrg. 1884.

[2]) Vergl. E. Fischer und H. Kuzel, diese Berichte XVI, 2239.

[3]) Vergl. Bonné, Ann. Chem. Pharm. 147, 1.

noch verschiedene Male mit Wasser gewaschen. Von diesem Producte kocht man zur Gewinnung des Benzoylacetons 50 g mit 600 g Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler, lässt dann einige Stunden bis zum völligen Erkalten stehen und kocht von Neuem $2^1/_2$ Stunden. Die Flüssigkeit wird jetzt unter Einleiten eines mässigen Dampfstromes destillirt. Dabei geht zuerst ein gelbliches Oel über, welches zum grössten Theil aus Acetophenon besteht und nur wenig Benzoylaceton enthält. Sobald eine Probe des Destillats beim Abkühlen in Eiswasser Krystalle abscheidet, wird die Vorlage gewechselt. Nach einiger Zeit erstarrt das Oel in der Regel schon im Kühlrohr. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch eine merkliche Menge eines krystallinischen Productes übergeht. Als Rückstand bleibt ein dickes, dunkles Oel, welches nunmehr sehr wenig Benzoylaceton enthält, und welches wir nicht weiter untersucht haben.

Das überdestillirte Benzoylaceton wird filtrirt, zerrieben und zur Trennung vom anhaftenden Acetophenon so lange mit kalter, ungefähr einprocentiger Natronlauge geschüttelt, bis die Krystalle in Lösung gegangen sind.

Das ungelöste Acetophenon wird durch Filtration durch nasses Papier entfernt und die gelbe alkalische Lösung am besten unter Abkühlen in Eiswasser durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Dabei scheidet sich das Keton in feinen, weissen Nadeln ab. Aus dem oben erwähnten ersten und öligen Theile des Destillats gewinnt man durch die gleiche Behandlung mit Natronlauge neben viel Acetophenon eine weitere, aber in der Regel nur kleine Menge von Benzoylaceton.

Die Gesammtausbeute an letzterem betrug im günstigsten Falle 31 pCt., im Durchschnitt aber 25 pCt. vom angewandten Benzoylacetessigäther.

Den früheren Angaben über die Eigenschaften des Doppelketons haben wir wenig zuzufügen.

Dasselbe löst sich in concentrirter Salzsäure selbst in der Wärme ziemlich schwer und scheidet sich beim Erkalten wieder ab; beim andauernden Kochen mit der Säure wird es aber zersetzt und liefert ebenso wie beim Erwärmen mit Alkalien Acetophenon.

Uebergiesst man das Keton mit gewöhnlicher Salpetersäure, so schmilzt es zunächst und löst sich beim gelinden Erwärmen ziemlich leicht und ohne Veränderung; bei höherer Temperatur wird es dagegen unter Entwickelung von rothen Dämpfen in ein stickstoffhaltiges Oel umgewandelt, welches erst nach langer Zeit krystallisirt.

Das Benzoylaceton zeigt, wie schon früher hervorgehoben wurde, grosse Aehnlichkeit mit dem Acetessigäther.

Die zwischen zwei Carbonylen befindliche Methylengruppe ist befähigt, ein Wasserstoffatom gegen Metall auszutauschen und besitzt in

Folge dessen dieselbe Reactionsfähigkeit, wie die gleiche Gruppe im Acetessigäther und Malonsäureäther. Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass die zahlreichen Metamorphosen, welche die beiden letzten Körper zeigen, zum grössten Theil auch bei dem Benzoylaceton und analogen Doppelketonen ausgeführt werden können.

Im Nachfolgenden geben wir dafür einige Beispiele.

Dibenzoylaceton.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natronsalz des Benzoylacetons. Man löst das Keton in der sechsfachen Menge trockenen Aethers, fügt die für ein Atom berechnete Menge Natrium in Form von feinem Draht zu und lässt einige Stunden stehen, bis alles Metall in eine feine, weisse Masse des Natronsalzes verwandelt ist. Dann giebt man die berechnete Menge Benzoylchlorid zu und erwärmt einige Stunden am Rückflusskühler, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Die vom Chlornatrium abfiltrirte ätherische Lösung wird verdampft und mit Ligroïn versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Dibenzoylverbindung in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab.

Dieselben werden in Aether gelöst und durch Ligroïn wieder abgeschieden. Die Verbindung schmilzt bei 102° und hat die Zusammensetzung: $C_{17}H_{14}O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	76.5	76.7 pCt.
H	5.3	5.3 »

Sie ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

Von verdünntem, wässerigen Alkali wird sie in der Kälte schwer und grösstentheils unter Zersetzung gelöst; ferner wirkt Natrium auf ihre Lösung in Aether, Benzol und Toluol selbst bei Siedehitze nicht ein. In Folge dessen ist uns die Darstellung eines Natronsalzes und die Einführung eines dritten Benzoyls in das Dibenzoylaceton nicht gelungen.

Dibenzoyldiacetyläthan.

Fügt man zu dem in Aether suspendirten Natronsalz des Benzoylacetons die dem Metall entsprechende Menge Jod, welches zuvor in Aether gelöst ist, so wird das letztere rasch und ziemlich vollständig in Jodnatrium verwandelt. Beim Verdampfen der filtrirten ätherischen Lösung bleibt ein röthliches Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit schwach gefärbte Krystalle abscheiden. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, welche zwischen 173° und 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_4$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	74.14	74.53 pCt.
H	5.76	5.59 »

Sie entsteht in ähnlicher Weise, wie der Diacetbernsteinsäureäther aus dem Acetessigäther und wir betrachten sie dementsprechend als Derivat des Aethans.

Leider ist die Ausbeute so gering, dass wir auf eine nähere Untersuchung des Körpers verzichten mussten. Er ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Alkohol.

Beim Kochen mit Alkalien wird er zersetzt.

Benzoylacetonamin.

Benzoylaceton löst sich in wässerigem Ammoniak ziemlich leicht und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Erhitzt man aber seine Lösung in concentrirtem Ammoniak mehrere Stunden auf 120°, so wird es zum grössten Theil in eine Base, $C_{10}H_{11}NO$, verwandelt, welche wir Benzoylacetonamin nennen.

$$C_{10}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{10}H_{11}NO + H_2O.$$

Dieselbe scheidet sich beim Erkalten der ammoniakalischen Lösung in prachtvollen, spiessigen Krystallen ab. Aus heissem Wasser, worin sie leichter löslich ist als das Benzoylaceton, krystallisirt sie beim Erkalten in feinen Blättchen, während sie beim Verdunsten der ätherischen Lösung in prachtvollen Krystallen des quadratischen Systems erhalten wird.

Für die Analyse wurde ein Präparat benutzt, welches aus Aether umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet war.

	Gefunden	Berechnet
C	74.5	74.5 pCt.
H	7.0	6.8 »
N	8.8	8.7 »

Die Base schmilzt bei 143° und destillirt unzersetzt.

In kalten, verdünnten Mineralsäuren ist sie leicht löslich und wird durch Alkalien unverändert ausgefällt. Ihre wässerige oder frisch bereitete salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wodurch sie leicht von dem Benzoylaceton unterschieden werden kann.

Mit Wasser kann die Base längere Zeit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Erhitzt man aber ihre Lösung in Mineralsäuren, so wird sie rasch in Ammoniak und Benzoylaceton

gespalten. Das letztere scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, bereits in der Wärme als Oel ab.

Die gleiche Zersetzung erleidet die Base, allerdings sehr langsam, in kalter, salzsaurer Lösung, wovon man sich leicht durch die Probe mit Eisenchlorid überzeugen kann.

Die Bildungsweise und der leichte Zerfall des Benzoylacetonamins in seine Generatoren deuten darauf hin, dass die Base aus dem Benzoylaceton durch Eintritt der Imidogruppe an Stelle von einem Sauerstoffatom entsteht.

Benzoylaceton und Phenylhydrazin.

Wie in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, verbinden sich beide Körper sehr leicht zu einer öligen Base, deren Zusammensetzung wegen Mangel an Material nicht durch die Analyse festgestellt werden konnte. Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass dieselbe ähnlich den Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen durch Vereinigung des Doppelketons mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstehe, hat sich nicht bestätigt. Aber ebenso wenig ist sie dem inzwischen von Ceresole[1]) beschriebenen Hydroxylaminderivat des Benzoylacetons analog zusammengesetzt. Die Base hat nämlich die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ und entsteht mithin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylaceton}}{C_{10}H_{10}O_2} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_8N_2} = C_{16}H_{14}N_2 + 2\,H_2O.$$

Ihre Bildung erfolgt indessen, wie sich bei näherer Untersuchung gezeigt hat, in zwei Phasen.

Erwärmt man Benzoylaceton mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Phenylhydrazin auf 35—40°, so löst es sich, und nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch krystallinisch.

Wird jetzt die Masse zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit absolutem Alkohol behandelt, so bleibt die Verbindung der Base mit dem Keton in Form von weissen Nadeln zurück.

Sie ist leider so unbeständig, dass es nicht möglich war, ihre Zusammensetzung durch die Analyse festzustellen. Beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure zerfällt sie schon in wenigen Stunden vollständig in Wasser und die oben erwähnte ölige Base. Momentan erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen auf dem Wasserbade.

Deshalb erhält man beim Erwärmen des Benzoylacetons mit der freien Hydrazinbase oder ihrer essigsauren Lösung über 50° nur das ölige Product.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 812.

Nach seiner Bildungsweise und dem Verhalten in der Wärme scheint der feste Körper aus gleichen Molekülen des Hydrazins und des Doppelketons durch Abspaltung von nur 1 Molekül Wasser zu entstehen und also dem Hydroxylaminderivat zu entsprechen.

Die daraus durch weiteren Wasseraustritt entstehende Base bildet sich direct und ganz glatt beim Erhitzen des Benzoylacetons mit der 1½fachen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Das überschüssige Hydrazin wird durch Waschen mit verdünnter Essigsäure entfernt und das Oel nach dem Trocknen über Aetzkali destillirt. Die Base hat die Formel $C_{16}H_{14}N_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	81.9	82.0 pCt.
H	6.0	6.0 »
N	11.7	12.0 »

Sie ist identisch mit der Verbindung, welche die HHrn. Knorr und Blank[1]) aus Phenylhydrazin und Benzoylacetessigäther auf einem Umwege erhalten und Methyldiphenylpyrrazol genannt haben.

Aehnlich dem Benzoylaceton verbindet sich auch dessen Orthonitroderivat mit dem Phenylhydrazin. Das schön krystallisirende Product ist bereits von Gevekoht[2]) beschrieben und soll nach seiner Analyse eine Verbindung von 1 Molekül des Doppelketons mit 2 Molekülen des Hydrazins sein.

Leider hat jedoch Hr. Gevekoht bei der Berechnung der Analyse einen so erheblichen Fehler gemacht, dass dieselbe werthlos ist.

Nach den vorliegenden Beobachtungen ist es darum viel wahrscheinlicher, dass der von Gevekoht beschriebene Körper nichts anderes als die Orthonitroverbindung des Methyldiphenylpyrrazols ist.

Die Bildung von Doppelketonen aus den Verbindungen des Acetessigäthers mit den Säureradicalen scheint in der aromatischen Reihe eine allgemeine Reaction zu sein.

Ausser dem Benzoylaceton sind bereits bekannt seine Orthonitroverbindung und das *o*-Nitrocinnamylaceton[3]).

Nach dem gleichen Verfahren gewinnt man in reichlicher Menge das

Phenylacetylaceton, $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_3$,

aus dem Phenylacetylacetessigäther. Der letztere wurde genau in derselben Weise, wie die Benzoylverbindung, aus Natracetessigäther und Phenylacetylchlorid (aus Phenylessigsäure) dargestellt und besitzt auch ganz ähnliche Eigenschaften. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 314.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 221, 333.

[3]) E. Fischer und H. Kuzel, diese Berichte XVI, 36.

Zur Gewinnung des Doppelketons wurden 50 g des Aethers mit 500 g Wasser am Rückflusskühler 6 Stunden gekocht, bis die Entwicklung von Kohlensäure beendet war, und dann mit Wasserdampf destillirt.

Dabei ging ein hellgelbes Oel über, welches in kalter, verdünnter Natronlauge ungefähr zur Hälfte löslich war. Der ungelöste Theil, welcher hauptsächlich aus Benzylmethylketon besteht, wurde durch Filtration entfernt und die klare, alkalische Lösung in der Kälte mit Kohlensäure behandelt. Dabei schied sich das Doppelketon als schwach gelbes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde.

Bei weitem der grösste Theil des Oels ging zwischen 250° und 272° über. Eine zweite Destillation gab eine von 265—272° siedende Hauptfraction, welche fast reines Phenylacetylaceton war. Für die Analyse diente eine dritte Fraction, welche bei 748 mm Druck von 266—269° überging.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$
C	74.7	75.0 pCt.
H	6.9	6.8 »

Das Phenylacetylaceton ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich; leicht wird es von Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol aufgenommen.

In kalten, verdünnten Alkalien löst es sich ebenfalls leicht mit gelber Farbe. Concentrirte Laugen fällen daraus die Alkalisalze. Die Kaliverbindung scheidet sich als dickes Oel ab, welches bei guter Abkühlung erstarrt, während das Natronsalz sofort krystallinisch ausfällt.

Löst man das in Wasser suspendirte Keton durch Zusatz von möglichst wenig Ammoniak und fügt dann Silbernitrat im Ueberschuss zu, so scheidet sich das Silbersalz in weissen Flocken ab, welche am Lichte rasch violett werden.

Ueber Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet gab dasselbe folgende analytische Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2Ag$
Ag	38.2	38.16 pCt.

In concentrirten Mineralsäuren löst sich das Phenylacetylaceton leicht und in der Kälte ohne Veränderung; beim längeren Kochen wird es dagegen vollständig zersetzt.

Seine Lösung in warmer, rauchender Jodwasserstoffsäure scheidet beim Erkalten lange, weisse Nadeln ab, welche schon durch Wasser in Keton und Jodwasserstoff zerlegt werden.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich das Doppelketon schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht. Mischt man dasselbe mit der

$1^1/_2$fachen Menge des Hydrazins, so erwärmt sich die Masse unter Abscheidung von Wasser.

Behandelt man dann das Gemisch mit kalter, stark verdünnter Essigsäure, so löst sich das überschüssige Hydrazin und es bleibt ein Oel zurück, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen der Lösung destillirt wird.

Bei hoher Temperatur geht ein dickes Oel von basischen Eigenschaften über, welches die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2$ hat.

	Gefunden	Berechnet
C	81.9	82.3 pCt.
H	6.5	6.4 »

Dasselbe löst sich in verdünnter Salzsäure leicht und wird durch Alkali oder Ammoniak wieder gefällt.

Die Base gehört unzweifelhaft in die Klasse der Pyrrazole und ist nach ihrer Entstehungsweise als Methylphenylbenzylpyrrazol zu bezeichnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

423. St. v. Kostanecki und St. Niementowski: Ueber die isomeren Dioxydimethylanthrachinone.

(Eingegangen am 5. August.)

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt[1]), dass die symmetrische Oxytoluylsäure sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz ähnlich wie die *m*-Oxybenzoësäure und zwar auch darin gleich verhält, dass sie gleichzeitig die von der Theorie vorausgesehenen drei isomeren Dioxydimethylantrachinone liefert. Wir haben seitdem die Reaction weiter verfolgt, da wir aus dem Studium der zu Grunde liegenden Dimethylanthracene Aufschlüsse über die Constitution des von Liebermann und van Dorp aus der Cochenille dargestellten Ruficoccins[2]) erwarten.

Der erwähnte Parallelismus im Verhalten der symmetrischen Oxytoluylsäure gegen concentrirte Schwefelsäure ist so gross, dass wir nicht allein das Verfahren von Schunk und Römer[3]) zur Trennung der drei im rohen Anthraflavon enthaltenen Isomeren zur Isolirung

---

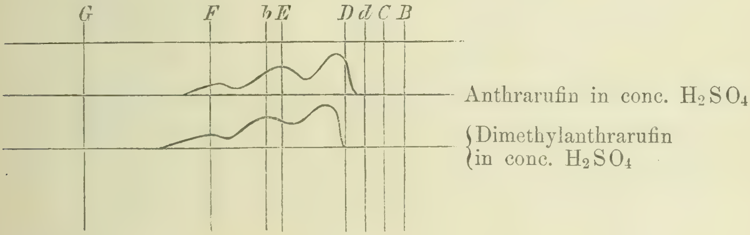
[1]) Diese Berichte XVIII, 250.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

[3]) Diese Berichte XI, 969 und XI, 1176.

der Einzelsubstanzen unseres Reactionsproducts gleichfalls benutzen konnten, sondern auch die einzelnen Dioxydimethylanthrachinone mit dem jedesmal zugehörigen Dioxyanthrachinon in den meisten Eigenschaften sehr nahe übereinstimmend fanden.

Durch heisses Barytwasser wurde das erhaltene Rohproduct der gemischten Dioxydimethylanthrachinone in zwei Theile zerlegt. Aus dem in Barytwasser unlöslichen Theil haben wir ein Dioxydimethylanthrachinon isolirt, welches wir bereits als Dimethylanthrarufin genauer beschrieben haben[1]). Es zeigt selbst bei Anwendung der geringsten Spuren Substanz in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die höchst charakteristische Lösungsfarbe und Fluorescenz des Anthrarufins. Der Unterschied besteht nur darin, dass das Bandenspectrum des Dimethylanthrarufins etwas nach dem blauen Ende des Spectrums hin verschoben erscheint:



Acetyldioxydimethylanthrarufin,
$C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_2$,

durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron dargestellt, krystallisirt in rosettenartig gruppirten gelben Täfelchen, die bei 236—237° C. schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_2$
C	67.71	68.18 pCt.
H	4.80	4.54 »

Bei der Destillation über Zinkstaub giebt das Dimethylanthrarufin reichlich einen dem Anthracen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 237° lag. Genauer ist derselbe bisher nicht untersucht worden, wahrscheinlich ist er mit dem von Brunner erhaltenen Dimethylanthracen identisch. Mit Chromsäure giebt er ein anthrachinonähnliches Oxydationsprodukt.

---

[1]) Neben dem Dimethylanthrarufin ist noch ein zweiter in Alkali mit brauner Farbe löslicher, unsublimirbarer Körper vorhanden, der zweifellos analog zu dem beim Anthrarufin von Schunk und Römer (Diese Berichte XI, 1176) beobachteten Nebenproduct ist.

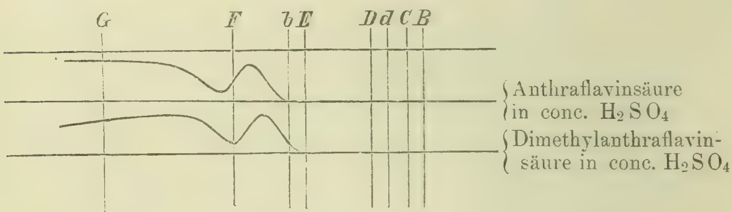
Zur weiteren Verarbeitung des barythaltigen Filtrats vom Dimethylanthrarufinbaryum wurde die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit siedendem Alkohol extrahirt. Dabei bleibt die weit schwerer in Alkohol lösliche Dimethylanthraflavinsäure ungelöst, während das Dimethylmetabenzdioxyanthrachinon nebst einem Theil der Dimethylanthraflavinsäure in die alkoholische Lösung übergeht.

Dimethylanthraflavinsäure,
$C_{14}H_6(CH_3)_2O_4$.

Sublimirt in Nadeln oder schmalen gezackten Blättchen von gelber Farbe, die bei 360° noch nicht schmelzen und in Benzol unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C	71.13	71.64 pCt.
H	4.63	4.46 »

Dieser Körper, der in seinen Eigenschaften durchaus an die Anthraflavinsäure erinnert, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und zeigt auch das Bandenspectrum der Anthraflavinsäure, das jedoch etwas nach Roth hin verschoben ist:



Die Alkalilösungen sind gelb und zeigen nur eine Verdunkelung des blauen Theiles des Spectrums. Beizen färbt die Substanz nicht. Ihre Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blassgelben Nadeln, die bei 223° schmelzen.

Zur Isolirung des noch in Lösung befindlichen dritten isomeren Dioxydimethylanthrachinons wurden nun die bräunlich gefärbten Alkoholauszüge noch heiss mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt, wodurch braungefärbte Flocken gefällt wurden, während das Filtrat eine röthlichgelbe Farbe annimmt. Die Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und eingeengt, lieferte gelbe Nadeln, die behufs vollständiger Trennung von der Dimethylanthraflavinsäure mit Benzol extrahirt wurden.

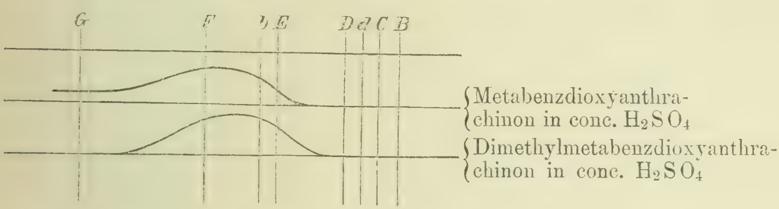
Dimethylbenzdioxyanthrachinon,
$C_{14}H_6(CH_3)_2O_4$.

Das aus diesen Benzollösungen gewonnene Dimethylbenzdioxyanthrachinon wurde aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

	Gefunden	Berechnet
C	70.37	71.64 pCt.
H	4.83	4.46 »

Aus nicht näher bekannten Ursachen ist der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden worden.

Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, sublimirt ebenfalls in dieser Form und schmilzt bei 213° C. Es ist löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlich gelber Farbe und zeigt einen verschwommenen Streifen auf *E* und *F*. Wir haben gefunden, dass auch das Metabenzdioxyanthrachinon einen ganz analogen, aber mehr nach dem blauen Ende hin liegenden Streifen in Schwefelsäurelösung zeigt, welchen Schunk und Römer[1]) unerwähnt lassen, indem sie nur bemerken, dass es keine Absorptionsbänder liefere.



In Alkali löst es sich mit goldgelber Farbe und absorbirt in dieser Lösung die blaue Seite des Spectrum bis *E*. Es färbt ebenfalls wie die beiden vorerwähnten Dioxydimethylanthrachinone Beizen nicht. Seine Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 188° C. schmelzen.

Neben der so grossen Aehnlichkeit des Einwirkungsproductes der concentrirten Schwefelsäure auf symmetrische Oxytoluylsäure mit dem der *m*-Oxybenzoësäure, findet sich doch ein Unterschied in der relativen Ausbeute der einzelnen Isomeren. Während bei dem rohen Anthraflavon die Anthraflavinsäure das Hauptproduct bildet, entsteht beim Dimethylantraflavon zum grössten Theile das Dimethylanthrarufin.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Diese Berichte XI, 971.

424. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber einige von der Stellung bedingte Reactionen.

(Eingegangen am 5. August.)

Von den hydroxylirten Benzoësäuren reagiren bekanntlich einige, z. B. die Gallussäure und die *m*-Oxybenzoësäure in sehr charakteristischer Weise gegen concentrirte Schwefelsäure, indem sie letztere schön roth oder gelbbraun unter Bildung sogenannter Rufiverbindungen färben, welche Oxyanthrachinone sind, die nach folgendem allgemeinen Schema entstehen:

$$2\,C_6H_{5-x}(OH)_x\,.\,CO_2H = 2\,H_2O + C_{14}H_{8-2x}\begin{cases}(OH)_{2x}\\ O_2\end{cases}.$$

Diese Reaction zeigen aber bei Weitem nicht alle Oxybenzoësäuren. Von den Monooxybenzoësäuren liefert nur die *m*-Oxybenzoësäure Dioxyanthrachinone, und zwar gleichzeitig alle drei theoretisch von ihr ableitbaren Isomeren, während Salicylsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt unter massenhafter Entwickelung von Kohlensäure zerfällt und auch *p*-Oxybenzoësäure die Schwefelsäure nicht färbt.

Die in der vorhergehenden Abhandlung genauer geschilderte Eigenthümlichkeit der, Carboxyl und Hydroxyl in derselben gegenseitigen Stellung wie die *m*-Oxybenzoësäure enthaltenden, symmetrischen Oxytoluylsäure ($CO_2H:OH:CH_3 = 1:3:5$), sich gegen concentrirte Schwefelsäure genau wie *m*-Oxybenzoësäure zu verhalten und drei unter sich isomere Dimethylhomologe (Dimethyl-Anthrarufin, -Benzbioxyanthrachinon und -Anthraflavinsäure) zu liefern, legte nun den Gedanken nahe, dass für die Oxyanthrachinonbildung möglicherweise die *m*-Stellung des Hydroxyls zur Carboxylgruppe in der als Ausgangsmaterial benutzten Oxybenzoësäure Bedingung sei.

Diese Ansicht findet in dem bereits vorliegenden thatsächlichen Material eine gewichtige Stütze, obwohl bedauerlicher Weise für die meisten Glieder der so stattlichen Reihe der Oxybenzoësäuren bislang Angaben über deren Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure in der Literatur fehlen.

Ausser den sechs eben genannten aus Oxybenzoësäuren entstandenen Dioxyanthrachinonen sind aus Dioxybenzoësäuren mehrere Tetraoxyanthrachinone dargestellt. Das eine, sog. Anthrachryson erhielten Barth und Senhofer[1]) aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure ($CO_2H:OH:OH) = (1:3:5)$, also gleichfalls einer Metaverbindung. Zu letzterer Säure ist von Jacobsen und Wierss[2]) eine

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 159, 222 u. Bd. 164, 109.

[2]) Diese Berichte Bd. XVI, 1966. In der Originalmittheilung ist durch einen Druckfehler auf S. 1960 die Stellung des einen Hydroxyls falsch angegeben.

Homologe unter dem Namen der Kresorsellinsäure beschrieben worden, in welcher die substituirenden Carboxyl- und Hydroxylgruppen unter sich wiederum in der *m*-Stellung stehen, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)(CH_3) = 1:3:5:2$, und von welcher die Entdecker angeben, dass sie beim Erwärmen concentrirte Schwefelsäure roth färbt. Wir haben das entstehende Condensationsproduct isolirt, und es seinem ganzen Verhalten nach als ein Anthrachinonderivat erkannt, das wir Dimethylanthrachryson nennen wollen. Es krystallisirt und sublimirt in kleinen, äusserst schwer schmelzbaren, goldgelben Nadeln oder Blättchen, welche sich mit gelber Farbe in Alkali lösen, und färbt Beizen nicht[1]).

Ein andres Tetraoxyanthrachinon, das Rufiopin, entsteht aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure,

$$[C_6H_2(COH)(OCH_3)(OCH_3)(CO_2H) = 1:3:4:2 \text{ oder } 6],$$

in allerdings etwas complicirterer Art, indem während der Reaction gleichzeitig auch Methylgruppen fortoxydirt und auch die aldehydische und Carboxylgruppe verändert, resp. abgespalten werden müssen. Wahrscheinlich hat aber die Rufiopinbildung nascirende Protokatechusäure zur Grundlage. Aus der Protokatechusäure ($CO_2H:OH:OH = 1:3:4$) selber erhielten Nölting und Bourcart[2]) ein Rufiproduct, welches sie als wahrscheinlich identisch mit Rufiopin ansehen, aber allerdings mit kaum nennenswerther Ausbeute ($^1/_2$ pCt.). Wahrscheinlich liegt die Schwierigkeit der Rufibildung hier in der *p*-Stellung des zweiten Hydroxyls zur Carboxylgruppe.

Hierher gehört auch die Bildung des Dimethyltetraoxyanthrachinons, welches Brunner[3]) aus seiner Homooxysalicylsäure (Toluhydrochinoncarbonsäure $(CO_2H)(OH)(OH)(CH_3) = 1:3:6:4$ oder 5) durch concentrirte Schwefelsäure erhielt.

Von der Gallussäure, in welcher sich zwei Hydroxyle in *m*-Stellungen zur Carboxylgruppe befinden, ist die Bildung eines Hexaoxyanthrachinons, der Rufigallussäure, lange bekannt. Wegen ihrer Neigung zu Rufibildungen lässt sie sich sogar mit Benzoësäure zu einem Trioxyanthrachinon, dem Anthragallol Seuberlich's[4]) vereinigen.

---

[1]) Kresorsellinsäure wird nach Jacobsen und Wierss aus *o*-Toluylsäure durch Einführung zweier Hydroxyle dargestellt. Bisher war die hierzu nöthige *o*-Toluylsäure schwer in grösserer Menge zu beschaffen; nach Versuchen, welche Hr. Wende in meinem Laboratorium ausführte, kann sie aber (ebenso wie auch die *p*-Toluylsäure) leicht aus *o*-Toluidin (resp. *p*-Toluidin) unter Benutzung der schönen Methode von Sandmeyer zum Austausch von Amid gegen Carboxyl dargestellt werden. In Folge dessen hat Hr. Cahn in meinem Laboratorium die ausführlichere Untersuchung des Dimethylanthrachrysons in Aussicht genommen. L.

[2]) Moniteur scientifique [3] 12, 471.

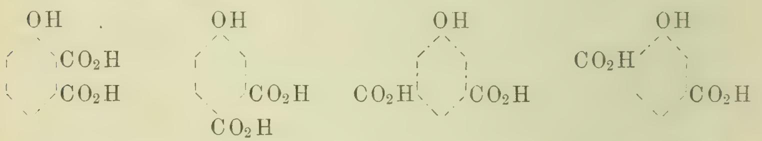
[3]) Monatshefte Bd. II, 458.

[4]) Diese Berichte X, 38

Aus vorstehender Zusammenstellung ergiebt sich jedenfalls soviel, dass wenigstens die 10 bisher genauer bekannten, aus Oxybenzoësäuren mit Schwefelsäure erzeugbaren Oxyanthrachinone (Anthrarufin, Anthraflavinsäure, Benzbioxyanthrachinon, die drei gleichnamigen Dimethylverbindungen, ferner Anthrachryson, Rufiopin, Anthragallol und Rufigallussäure) aus solchen Säuren entstehen, in denen die Carboxylgruppe in der *m*-Stellung zu einem Hydroxyle steht. Bei Anwesenheit mehrerer Hydroxyle geht die Reaction leidlich glatt nur dann, wenn zwei der Hydroxyle in *m*-Stellung stehen.

Sind vorstehende Ansichten richtig, so müssen sich leicht solche Oxybenzoësäuren bezeichnen lassen, welche keine Oxyanthrachinone liefern dürfen. Einige solche haben wir in der angegebenen Richtung untersucht und unsere Annahme in der That bestätigt gefunden. So giebt Phloroglucincarbonsäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)OH)(OH)$, 1 : 2 : 4 : 6, in welcher die Carboxylgruppe zu zwei Hydroxylen in der *o*-Stellung, zum dritten in der *p*-Stellung steht, keine Rufiverbindung; ebensowenig Brunner und Senhofer's[1]) β-Resorcylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)(OH) = 1:2:4$, und die Oxy-*m*-toluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3) = 1:2:5$, welche wir aus dem Sulfurirungsgemisch der *m*-Toluylsäure nach O. Jacobsen darstellten.

Dies Verhalten scheint sich sogar noch weiter verfolgen zu lassen. Von den sechs möglichen und bekannten Benzoloxybicarbonsäuren haben folgende vier:



nämlich die beiden Oxyphtalsäuren, die Oxyterephtalsäure und eine der drei Oxyisophtalsäuren ein Hydroxyl zum Carboxyl in der *m*-Stellung, und müssten also Rufisäuren liefern können. Für die beiden Oxyphtalsäuren ist nun das erwartete Verhalten in der That durch Beobachtungen von Baeyer[2]) und O. Jacobsen und Wierss[3]) bereits festgestellt, obwohl die entstehenden Verbindungen bisher nicht näher untersucht sind.

Fragt man nun nach der wahrscheinlichen Ursache dieses eigenthümlichen Einflusses der gegenseitigen Stellung von Carboxyl und Hydroxyl auf das Eintreten der Anthrachinonreaction, so erkennt man sie leicht in Folgendem.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2356 und Kostanecki und Bistrzycki, diese Berichte XVIII, 1983.

[2]) Diese Berichte X, 1081.

[3]) Diese Berichte XVI, 1966.

Bekanntlich halten die Oxybenzoësäuren ihre Carboxylgruppe sehr verschieden fest. Während Salicyl- und Paraoxybenzoësäure bereits unterhalb ihres Siedepunktes in Phenol und Kohlensäure zerfallen, destillirt *m*-Oxybenzoësäure unzersetzt[1]). Dieselbe Beständigkeit der *m*-Oxybenzoësäure lässt sich auch beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf höhere Temperaturen ihren unter denselben Umständen zerfallenden Isomeren gegenüber beobachten, und findet sich, wie O. Jacobsen[2]) u. A. vielfach hervorgehoben haben, auch bei den homologen Oxytoluylsäuren wieder, von denen die Salicyl- und Paraoxybenzoësäurehomologen leichter als die Homologen der *m*-Oxybenzoësäure zerfallen.

Bei dem behufs Bildung der Rufiverbindungen stattfindenden Erhitzen von Oxybenzoësäuren mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 120—140^0 herrschen nun offenbar ganz ähnliche Versuchsbedingungen wie bei den Ractionen mit Salzsäure. Ist aber aus den die Carboxylgruppe in *o*- oder *p*-Stellung enthaltenden Säuren diese Gruppe bereits abgespalten, ehe die für die Anthrachinonsynthese nöthige Temperatur erreicht ist, so kann diese Synthese auch ferner nicht mehr eintreten, weil ja die Carboxyle zur Bildung der Doppelketongruppe des Anthrachinons erforderlich sind.

Aus dieser Erklärung des Vorganges folgt auch, dass, wenn für die Oxyanthrachinonsynthese in ihrer gegenwärtigen Form die *m*-Stellung von Hydroxyl und Carboxyl erfordert wird, dies nicht unter allen Bedingungen, zumal dann nicht nothwendig der Fall zu sein braucht, wenn es gelänge, dieselben Condensationen in den Grenzen einer weit milderen Reaction vor sich gehen zu lassen.

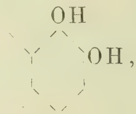
Die in *m*-Stellung befindliche Hydroxylgruppe scheint übrigens nicht allein die Abspaltung der Carboxylgruppe nicht zu veranlassen, sondern selbst dann zu erschweren, wenn gleichzeitig ein zweites Hydroxyl die *o*- oder *p*-Stellung zur Carboxylgruppe einnimmt.

Von den Oxyanthrachinonen färbt bekanntlich ein Theil die Beizen an und wird dadurch zu technisch sehr werthvollen Farbstoffen, ein anderer Theil färbt die Beizen nicht. Dass diese Eigenschaft einerseits von der Zahl der Hydroxyle abhängt, ist lange bekannt. Die beiden theoretisch möglichen und bekannten Monooxyanthrachinone färben nicht, ebensowenig die 3 bisher erhaltenen Mono-

[1]) Annalen Bd. 170, 100.

[2]) Diese Berichte XI, 376; v. Gerichten und Rössler, diese Berichte XI, 1587, siehe ferner die Zusammenstellung in Laubenheimer's Lehrbuch der organ. Chemie S. 573.

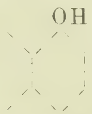
oxymethylanthrachinone.[1]) Von den jetzt mindestens 9 bekannten der zehn theoretisch möglichen Dioxyanthrachinone färbt nur das Alizarin.[2]) Nicht allein färben also von den Dioxyanthrachinonen nur diejenigen nicht, welche je ein Hydroxyl in jedem Kern besitzen; vielmehr müssen auch die beiden in demselben Kern befindlichen Hydroxyle eine bestimmte gegenseitige Stellung,



welche wir der Kürze wegen die Alizarinstellung nennen und durch das obige abgekürzte Schema ausdrücken wollen, innehaben, wenn ein Dioxyanthrachinon färben soll.

Weit grösser ist die Zahl der färbenden Trioxyanthrachinone. Dass aber auch hier nicht die Zahl der 3 Hydroxyle das allein Bedingende ist, ergiebt sich daraus, dass ein von Diehl[3]) dargestelltes Trioxyanthrachinon, und ferner das als Emodin bekannte Trioxymethylanthrachinon, nicht färben, ja dass es unter den Tetraoxychinonen noch färbende und nichtfärbende Isomere giebt. Auch hier muss also, um der Substanz die fragliche Farbeeigenschaft zu verleihen, eine bestimmte relative Stellung der Hydroxyle vorhanden sein, die bei wachsender Zahl der Hydroxyle offenbar immer häufiger erreicht werden und zu immer mehr färbenden Individuen führen wird. Darüber, ob eine bestimmte und welche Hydroxylstellung die erforderliche ist, dürfte das Folgende Aufschluss geben.

Die beiden Oxyanthrachinone:



Erythrooxyanthrachinon

und



Monooxyanthrachinon

gehen in der Kalischmelze unter Sauerstoffaufnahme in Alizarin über, indem jedesmal der Sauerstoff in Form von Hydroxyl in die Orthostellung desselben Kerns zum vorhandenen Hydroxyl tritt.

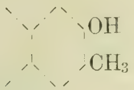
---

[1]) Fraude, Ann. Chem. Pharm. 202, 165; Baeyer & Drewsen, Ann. Chem. 212; Römer und Link, diese Berichte XII, 702.

[2]) Die spurenweise Färbung der Thonerdebeize durch Chinizarin wird mit der steigenden Reinheit der letzteren Verbindung immer schwächer und scheint lediglich in einer schwer zu entfernenden geringen Verunreinigung des Chinizarins ihren Grund zu haben.

[3]) Diese Berichte IX, 186.

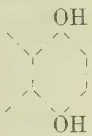
Zwei der homologen Oxymethylanthrachinone

 und 

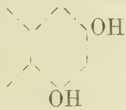
gehen, wie Baeyer in Gemeinschaft mit Fraude und Drewsen gezeigt hat, gleichfalls in der Kalischmelze in färbende Methylalizarine über, in welchen diese Chemiker wegen des sichtlichen Parallelismus der Reaction mit der der Oxyanthrachinone bereits die Alizarinstellung der Hydroxyle annehmen.

Sehr schön lässt der sich immer gleichbleibende Mechanismus des Vorgangs der Sauerstoffaufnahme sich noch an einigen anderen Beispielen erkennen.

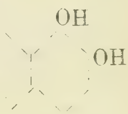
Fast alle färbenden Trioxyanthrachinone sind durch Behandlung mit Kali aus Dioxyanthrachinonen dargestellt worden. Das dem Alizarin in den Färbeeigenschaften so ähnliche Purpurin entsteht sowohl aus


Chinizarin

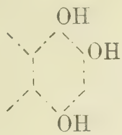
wie aus


Xanthopurpurin

durch Kali, und aus


Alizarin

durch Oxydationsmittel und hat daher die Constitution,

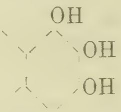


Es enthält also auch die Alizarinstellung und entsteht in den beiden Fällen der Kalieinwirkung wieder dadurch, dass der Sauerstoff zu einem der vorhandenen Hydroxyle in *o*-Stellung tritt, und zwar so, dass er jedesmal die Alizarinstellung erzeugt. Nach diesen Beispielen wird man in der Annahme nicht fehlgehen, dass sämmtliche nichtfärbende Dioxyanthrachinone mit einem Hydroxyl in jedem Benzolkern, welche durch Aufnahme von Sauerstoff in der Kalischmelze in färbende Trioxyanthrachinone übergehen (Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure, Anthrarufin, Chrysazin, Benzbioxyanthrachinon) das Hydroxyl zu dem vorhandenen benachbart und so aufnehmen, dass jedesmal die Alizarinstellung entsteht.

Die färbenden Trioxyanthrachinone würden daher sämmtlich Monohydroxylalizarine sein und diesem Umstande ihre färbenden Eigenschaften zu verdanken haben.

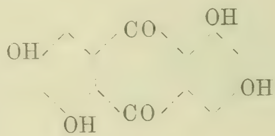
Von den 6 so möglichen färbenden Monooxyalizarinen[1]) (Purpurinen) wären dann bereits 5, nämlich 3 in 2 Kernen hydroxylirte (Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Oxychrysazin) und die beiden in einem Kern möglichen trihydroxylirten (Purpurin und Anthragallol) bekannt. Die ferner theoretisch möglichen 8 Trioxyanthrachinone dürften Beizen nicht färben.

Für das Anthragallol, welches seiner Synthese nach die Constitution



haben, d. h. die Alizarinstellung enthalten und daher Obigem zufolge färben muss, liegen bisher Angaben in dieser Richtung nicht vor. Wir haben den Versuch mit 2 Proben sehr sorgfältig gereinigten Anthragallols angestellt und gefunden, dass es sehr kräftig färbt, wobei abweichend vom Alizarin die Thonerdebeize braun statt roth wird.

Interessant ist der Vergleich des Verhaltens der Tetraoxyanthrachinone gegen Beizen. Das aus symmetrischer Dioxybenzoësäure dargestellte Anthrachryson mit der aus der Synthese folgenden Constitution

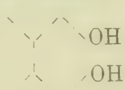


färbt Beizen nicht im Geringsten an, wie auch Barth und Senhofer gegenüber ihrer ersten irrthümlichen Angabe später festgestellt und wir es an der zu diesem Behuf von uns dargestellten Substanz bestätigt gefunden haben. Genau ebenso verhält sich das oben erwähnte, von uns dargestellte Dimethylanthrachryson, welches die nämliche Hydroxylvertheilung besitzt.

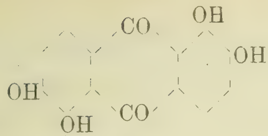
Dagegen färbt das Rufiopin mit seiner der Synthese nach höchst wahrscheinlichen Alizarinstellung

---

[1]) Falls die bisher unbekannte Stellung



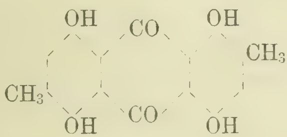
gleichfalls beizenfärbende Eigenschaften verleihen sollte, würden noch 2 weitere färbende Trioxyanthrachinone hinzukommen.



sehr kräftig und alizarinähnlich an.

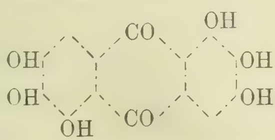
Ein viertes von Diehl dargestelltes Tetraoxyanthrachinon scheint nicht zu färben, ist aber wegen der unbekannten Stellung seiner Hydroxyle hier nicht discutabel.

Das von Brunner aus Toluhydrochinoncarbonsäure dargestellte Tetraoxydimethylanthrachinon, mit der aus seiner Bildung folgenden Constitution



darf unserer Theorie nach nicht färben, und wird auf diese Eigenschaft noch näher zu untersuchen sein.

Endlich färbt die Rufigallussäure,



wenn auch ihrer Schwerlöslichkeit wegen etwas schwierig, Beizen, die Thonerdebeize mit bläulichrother Farbe, an.

Dies Alles zeigt den bedingenden Einfluss, welchen die Stellung der Hydroxyle auf das Färbevermögen der Oxyanthrachinone ausübt, und ergiebt, dass die vorliegenden Thatsachen jedenfalls mit der Annahme vereinbar sind, dass sämmtliche färbende Oxyanthrachinone die Alizarinstellung zweier Hydroxyle besitzen und demnach hydroxylirte Alizarine sind.

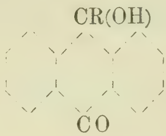
Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

425. C. Liebermann: Zur Constitution der Alkyloxanthranole.

(Eingegangen am 5. August.)

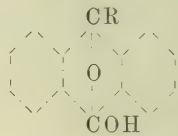
Für die Alkyloxanthranole habe ich in meiner ausführlichen Abhandlung[1]) die beiden Constitutionsformeln

I.



oder

II.



abgeleitet, der ersteren aber ihrer grösseren Einfachheit wegen den Vorzug gegeben. Da seitdem im Hydroxylamin und Phenylhydrazin vortreffliche Reactionsmittel auf Carbonyle gewonnen sind, so hielt ich behufs Entscheidung zwischen beiden Formeln eine Untersuchung der Alkyloxanthranole nach dieser Richtung für angezeigt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass weder Hydroxylamin noch Phenylhydrazin auf Alkyloxanthranole unter Bildung stickstoffhaltiger Abkömmlinge einwirkt.

Die Versuche wurden mit Aethyl-, Isobutyl- und Isoamyloxanthranol, am ausgiebigsten mit der Isobutylverbindung, ausgeführt, und die Versuchsbedingungen so gewählt, dass möglichst keine Wiederzersetzung der gebildeten Verbindung stattfinden konnte. Sie wurden auch mehrfach, namentlich bezüglich der angewandten Temperaturen, variirt.

Da salzsaures Phenylhydrazin und Isobutyloxanthranol nicht gegen einander reagirten, wurde Isobutyloxanthranol mit freiem Phenylhydrazin in Benzollösung erhitzt, und zwar in drei verschiedenen Versuchen auf 150°, 180° und 210°. Nach Beendigung der Reaction verjagt man das Benzol im Wasserbade, bringt die rückständige, bräunliche Masse eventuell durch Zusatz eines Krystallsplitterchens von Butyloxanthranol zum Erstarren und entfernt das anhaftende Phenylhydrazin durch Abpressen zwischen Fliesspapier im Schraubstock. Wird die abgepresste Substanz in wenig Benzol gelöst und Petroläther zu dieser Lösung gesetzt, so fällt ein grosser Theil des angewendeten Isobutyloxanthranols in Krystallen aus und kann leicht mit allen charakteristischen Eigenschaften rein erhalten werden. Indem die abgedampften Mutterlaugen von Neuem in gleicher Weise behandelt werden, lässt sich das Gesammtproduct der Phenylhydrazineinwirkung systematisch durchkrystallisiren. Die anderen Alkyloxanthranole verhielten sich genau ebenso, alle Krystallanschüsse ergaben schliesslich ganz reine, stickstofffreie Alkyloxanthranole.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 114 ff.

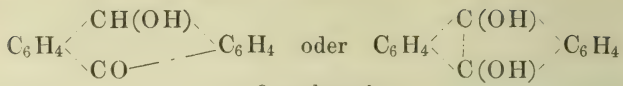
Die Versuche mit salzsaurem Hydroxylamin wurden unter Zusatz der äquivalenten Mengen Soda in alkoholischer Lösung bei 160° ausgeführt; die grösste Menge der angewendeten Alkyloxanthranole wurde auch hierbei schliesslich unverändert wiedergewonnen. Dieser Befund stimmt indessen nicht mit den Angaben E. v. Meyer's[1]) überein, welcher aus Aethyloxanthranol mit salzsaurem Hydroxylamin eine Oximidoverbindung erhalten haben will. Da v. Meyer bei seinem sonst unter gleichen Bedingungen angestellten Versuch der alkoholischen Mischung vor dem Erhitzen noch einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt hatte, so wurden jetzt auch diese Bedingungen hergestellt. Hierbei wurden die Alkyloxanthranole (Aethyl- und Isoamyloxanthranol wurden angewandt) in der That verändert, indem die Röhren nach dem Erhitzen braune, alkoholische Lösungen und einen Niederschlag enthielten, welch letzterer aus zwei Substanzen, einer farblosen und einer dunkelgefärbten, bestand. Der farblose Theil löste sich in Wasser auf und bestand der Hauptsache nach aus Salmiak. Der mit Wasser gewaschene, dann auf Porzellan getrocknete, unlösliche, dunkle Theil wurde in Benzol gelöst und in mehreren Absätzen durch allmähliches Hinzufügen von Petroläther in orangebraunen Flocken gefällt. In ähnlicher Weise wurde mit dem Rückstande verfahren, welcher durch Verdunsten der ersten alkoholischen Lösung erhalten war. Auch hier erwiesen sich alle den Hauptheil des angewandten Materials enthaltenden Fällungen stickstofffrei. Es hatte also allerdings eine Einwirkung, aber jedenfalls in anderer Richtung stattgefunden als der, welche von einer Carbonylgruppe bedingt werden würde. Die bei der Reaction entstehenden, nicht sehr einladenden Producte, unter denen sich auch eine kleine Menge Anthrachinon befand, sind übrigens vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Dies Verhalten der Alkyloxanthranole giebt demnach die Formel I weniger gut als die Formel II wieder, welche daher für dieselben anzunehmen sein wird. Hiermit ist aber diese Formel keineswegs auch für das Oxanthranol selbst als gültig erwiesen. Vielmehr ist es viel wahrscheinlicher, dass letztere Verbindung, welche in der in Rede stehenden Richtung noch nicht untersucht ist, nach dem Schema I constituirt ist. Hierdurch würden in der That einige bisher unverständliche Verschiedenheiten des Oxanthranols von den Alkyloxanthranolen ihre Erklärung finden. Während nämlich Oxanthranol schön kanariengelb ist und sich in Alkali mit tief blutrother Farbe löst, bilden die Alkyloxanthranole farblose, wasserklar krystallisirende, in Alkali ganz unlösliche Verbindungen.

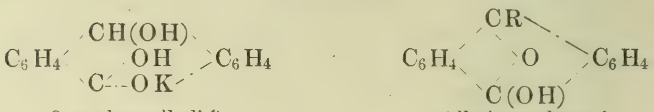
---

[1]) Journal f. pr. Chem. [2] 29, 497.

Man hätte dann folgende Formeln:



Oxanthranol



Oxanthranolkali [1]) Alkyloxanthranol

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

426. Louis E. Levi: Ueber Benzyloxanthranol.

(Eingegangen am 5. August.)

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit des Herrn Prof. Liebermann habe ich durch Einwirkung von Benzylbromid auf Oxanthranol Benzyloxanthranol dargestellt.

Benzyloxanthranol, $C_{21}H_{16}O_2$.

Man erhält diese Verbindung leicht, indem man 5 Theile Benzylbromid auf ein kochendes Gemisch von 5 Theilen Anthrachinon, 5 Theilen Zinkstaub, 7.5 Theilen Kali und 100 Theilen Wasser längere Zeit am aufsteigenden Kühler einwirken lässt. Das Benzyloxanthranol ist leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich und schmilzt bei 146°. Aus Benzol, unter Zusatz von Petroleumäther erhält man es in schönen weissen, tafelförmigen Krystallen. Die Analysen ergaben die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{21}H_{16}O_2$
C	84.25	84.22	84.00 pCt.
H	5.66	5.41	5.34 »

[1]) Dafür, dass diese ihrer Unbeständigkeit wegen bisher nicht analysirte Verbindung ein blosses Additionsproduct von Oxanthranol und Kali ist, spricht auch die Leichtigkeit ihres Zerfalles, welche u. A. auch die Ursache ist, dass die rothe Lösung des Oxanthranolkalis, wenn man sie in kalte Salmiaklösung laufen lässt, sofort quantitativ alles Oxanthranol fallen lässt.

Dehydrobenzyloxanthranol, $C_{21}H_{14}O$.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Benzyloxanthranol mit violettrother Farbe; beim Erhitzen wird die Farbe intensiver.

Das Benzyloxanthranol erleidet dabei eine Wasserabspaltung. Die Umwandlungstemperatur liegt bei circa 70°. Am besten erhitzt man 1 Theil Benzyloxanthranol mit 3 Theilen Schwefelsäure bei eingetauchtem Thermometer so lange, etwa 10 Minuten, auf diese Temperatur, als die Intensität der Färbung noch zunimmt, ohne dass Missfärbung eintritt. Nach beendeter Reaction lässt man erkalten, giesst die Mischung in wenig Alkohol und fällt mit Wasser. Dadurch erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, in prachtvollen langen, gelben Nadeln erhalten wird. Die Substanz schmilzt bei 127° und ist leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Zur Analyse wurde sie bei 105° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{21}H_{14}O$
C	89.33	89.08	89.36 pCt.
H	5.31	5.38	4.96 »

Diese Substanz schliesst sich also dem von Liebermann beim Amyloxanthranol beschriebenen Dehydroproduct an. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert sie glatt Anthrachinon; mit Jodwasserstoffsäure giebt sie ein krystallisirtes Reductionsproduct.

Ich beabsichtige diese Substanz nach den Ferien genauer zu studiren.

Org. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

427. H. W. Salomonson: Ueber die Nitrophenylparaconsäuren.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Nitronaphtole, deren Constitution mit Sicherheit festgestellt ist, enthalten beide Substitutionen in demselben Kern, nämlich das von Andreoni und Biedermann[1]) aus dem Nitroacetnaphtalid dargestellte, vom Schmelzpunkt 164°, nach den Untersuchungen von Liebermann und Dittler[2]) in der α-α-Stellung, das bei 128° schmelzende der letztgenannten Autoren in der ($OH:NO_2$) α-β-Stel-

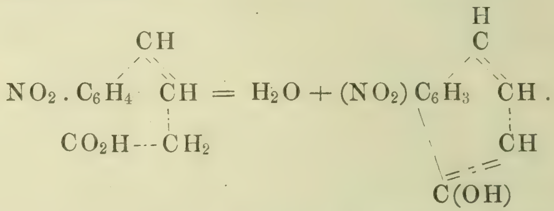
[1]) Diese Berichte VII, 342.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 183, 230.

lung und das von Stenhouse und Groves[1]) gewonnene nach Liebermann und Jacobson's[2]) Versuchen in der β-α-Stellung.

Ein viertes, von Lellmann[3]) dargestelltes Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 116⁰ ist in Bezug auf seine Stellung noch unbekannt.

Um nun zu solchen Nitronaphtolen zu gelangen, welche beide Substituenten in getrennten Kernen enthalten, veranlasste mich Herr Prof. Liebermann zu versuchen, ob die schöne Synthese des α-Naphtols von Fittig und Erdmann[4]) sich nicht zur Darstellung von Nitronaphtol, sowie allgemein solcher substituirter Naphtole verwenden liesse, welche das Hydroxyl in einem anderen Kern als die übrigen Substituenten hätten. Hierbei konnte die Nitrophenylparaconsäure resp. die Nitrophenylisocrotonsäure in folgender Weise zu einem Nitro-α-naphtol führen:



Als erste Aufgabe ergab sich die Darstellung der Nitrophenylparaconsäure. Zunächst führte ich daher die Perkin'sche Reaction, wie sie von Jayne[5]) umgeändert ist, mit Metanitrobenzaldehyd aus. Derselbe wurde mit gleichen Molekülen bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid auf dem Oelbade bei 125⁰ 4 Stunden lang erhitzt.

Die Masse bräunt sich unter Kohlensäureentwicklung und die Reaction verläuft ähnlich wie bei dem nicht nitrirten Aldehyde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gekocht, wobei nur wenig Harz zurückblieb, und die filtrirte wässerige Lösung zur Entfernung eines bisher nicht näher untersuchten Nebenproducts mit Aether ausgeschüttelt.

Metanitrophenylparaconsäure.

Die mit Aether ausgeschüttelte wässerige Lösung wurde nun mit Salzsäure versetzt, wobei ein dicker flockiger, hellgelblicher Niederschlag entstand. Dieser bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle eine völlig farblose, krystalli-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 211, 136.

[3]) Diese Berichte XVII, 109.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 227, 242.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 216, 113.

nische Verbindung, welche sich als eine Säure vom Schmelzpunkt 171° erweist, die den Analysen zufolge Metanitrophenylparaconsäure ist.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_6$	Gefunden
C	52.58	52.70 pCt.
H	3.58	3.89 »
N	5.57	5.91 »

Paranitrophenylparaconsäure.

Mit dem Paranitrobenzaldehyd wurde derselbe Versuch angestellt. Die Reaction verläuft ebenso, nur scheint der Paranitrobenzaldehyd schwerer angreifbar, denn selbst bei fünfstündigem Erhitzen auf 150° scheidet sich aus dem heissen wässerigen Auszug des Reactionsproductes noch eine beträchtliche Menge unveränderten Aldehyds aus.

Diese wurde abfiltrirt und die blaue wässerige Lösung wie vorher behandelt. Ich erhielt so eine Säure, welche aus Wasser umkrystallisirt constant bei 161° schmolz, zur weiteren Reinigung aber noch mit Schwefelkohlenstoff extrahirt wurde, wobei der Schmelzpunkt sich um 2° erhöhte. Diese Säure (Schmelzpunkt 163°) hat die Zusammensetzung der Paranitrophenylparaconsäure.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_6$	Gefunden
C	52.58	52.86 pCt.
H	3.58	3.87 »
N	5.57	5.55 »

Ich versuchte nun, diese Nitrophenylparaconsäuren in Nitronaphtol überzuführen, jedoch stellten sich bis jetzt dieser Condensation Schwierigkeiten entgegen.

Die Säuren verkohlen bei der Destillation vollständig und nur einige Tropfen eines harzigen Oeles, welches nicht zu einer weiteren Untersuchung einlud, gingen über. Gegen Mineralsäuren sind die nitrirten Säuren viel widerstandsfähiger als die Phenylparaconsäure selbst.

Erdmann[1]) hat gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure aus Phenylparaconsäure das Butyrolacton bildet, indem Kohlensäure abgespalten wird, während concentrirte Schwefelsäure sie in eine gelbe Säure umwandelt, die bisher noch nicht weiter untersucht ist.

Die Para- und die Metanitrophenylparaconsäure lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und können damit sogar erwärmt werden, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Wasser fällt die Säuren unverändert wieder aus. Beim stärkeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wurde lediglich Verkohlung beobachtet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 177.

Ich versuchte daher ferner, die Condensation mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 200⁰ zu bewerkstelligen, erhielt aber auch dabei die Säuren unverändert zurück. Ich beabsichtige, diese Versuche nach den Ferien in der Hoffnung weiterzuführen, dass die Condensation vielleicht leichter bei anderen Substituenten als der Nitrogruppe und bei Anwendung der substituirten Phenylisocrotonsäure gelingen wird.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

428. C. Heydrich: Ueber Triphenylamin.

(Eingegangen am 5. August.)

Im diesseitigen Laboratorium hat Hr. Clemens Kleber[1]) die Beobachtung gemacht, dass das von Merz und Weith[2]) aus Diphenylamin, Kalium und Brombenzol dargestellte Triphenylamin sich auch ebenso gut unter Anwendung von Natrium darstellen und daher leicht auch in etwas grösserer Menge gewinnen lässt. Für das Natrium liegt die Reactionstemperatur etwas höher wie für das Kalium, im Allgemeinen fanden Kleber und ich folgendes Darstellungsverfahren zweckmässig:

40 g Diphenylamin werden in einem Kolben im Sandbade zum Sieden gebracht und 3 g Natrium sehr allmählich in die kochende Flüssigkeit eingetragen, in der es sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Obwohl zur Umwandlung des gesammten Diphenylamins in Diphenylaminnatrium die doppelte Menge Natrium erforderlich wäre, darf man die angegebene Quantität doch nicht überschreiten, da sonst Verkohlung der Masse eintritt. Nachdem das Natrium gelöst ist, lässt man zu der etwa 300⁰ heissen Mischung langsam 21 g Brombenzol hinzulaufen und kocht zur Vollendung der Reaction noch etwa $^1/_4$ Stunde lang. Die flüssige, fast schwarze Masse wird nun von dem Bodensatz von Bromnatrium in eine tubulirte Retorte abgegossen und fractionirt destillirt. Es geht zuerst viel unverändertes Diphenylamin und und dann ein über 360⁰ siedendes Destillat über, welches für sich aufgefangen wird und beim Erkalten erstarrt. Durch zweimaliges Um-

[1]) Gefällige Privatmittheilung.

[2]) Diese Berichte VI, 1514.

krystallisiren aus Alkohol wird das Triphenylamin in hübschen, dicken Krystallen rein und bei 127° schmelzend erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_3N$
C	88.46	88.16 pCt.
H	6.17	6.13 »
N	6.24	5.71 »

Die Ausbeute an Triphenylamin betrug nur 3½ g, doch wurde sehr viel Diphenylamin zurückgewonnen.

In Anbetracht der erleichterten Gewinnung des Triphenylamins veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, einige Abkömmlinge der bisher wenig bekannten Base darzustellen und namentlich ihr Verhalten mit Bezug auf die Farbstoffbildungen der tertiären aromatischen Basen etwas näher zu untersuchen. Beim Erwärmen von Triphenylamin mit Benzotrichlorid und Chlorzink erhält man eine dunkelgrüne Schmelze, welche sich mit prächtig grüner Farbe in Alkohol löst. Die Farbbase, durch Alkalien gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, bleibt beim Verdunsten desselben harzig zurück. In Säuren löst sie sich mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Zusatz von Wasser grün wird. Die Salze sind in Wasser schwer löslich. Mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink giebt Triphenylamin gleichfalls eine grüne Schmelze.

Trinitrotriphenylamin, $(C_6H_4.NO_2)_3N$, entsteht beim Eintragen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in eine Lösung des Triphenylamins in Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, dann unter Selbsterwärmung braun; beim Erkalten scheidet sich eine krümlige Masse aus, welche nach dem Auskochen mit Alkohol und Eisessig aus gelben Kryställchen besteht, die in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich sind. Aus Nitrobenzollösung krystallisirt es bei Alkoholzusatz in Blättchen vom Schmelzpunkt 280°.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	57.27	—	56.90 pCt.
H	3.67	—	3.15 »
N	14.45	14.28	14.73 »

Bei der Reduction mit Zinnchlorür in Salzsäure entsteht ein in verfilzten Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz, welches nach Entfernung des Zinns sehr leicht lösliches

Salzsaures Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4.NH_2.HCl)_3$, in kleinen, farblosen, an der Luft schwach blau werdenden Nadeln liefert.

Die Lösung des Salzes zeigt sehr schöne Farbenreactionen. Mit Eisenchlorid entsteht eine schön blaue, mit Chloranil eine blaugrüne Färbung. Kaliumbichromatlösung fällt einen schön blaugrünen Nieder-

schlag, der auf dem Filter rothen Oberflächenglanz zeigt und in reinem Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich ist.

Das freie Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4 . NH_2)_3$, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes in farblosen Nadeln gefällt. An der Luft ist die Base ziemlich beständig. Aus Benzol umkrystallisirt, schmolz sie bei 230° und ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	19.01	19.30 pCt.

Acetyltriamidotriphenylamin, $N(C_6H_4NH . C_2H_3O)_3$, krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 240° noch nicht schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	69.66	69.23 pGt.
H	6.45	5.76 » .

Die Untersuchung beabsichtige ich fortzusetzen.

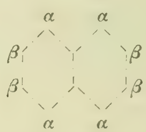
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

429. A. Prager: Ueber einige Derivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 5. August.)

Die durch das bekannte Schema:



ausgedrückte Constitution des Naphtalins ist trotz zahlreicher schöner, in dieser Richtung angestellter Untersuchungen noch nicht in allen Einzelheiten erwiesen. Ermittelt ist, dass das Naphtalin zwei gleichwerthige Benzolkerne enthält[1]), dass in einem Kern sich zwei gleichartige Wasserstoffatome (α-Wasserstoffatome) und zwar in *p*-Stellung zu einander befinden[2]), dass die sogenannte α-Stellung diejenige zunächst den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffgruppen ist (Liebermann, Fittig und Erdmann) und dass, wenn beide α-Stellungen besetzt sind, ein weiteres, in denselben Kern eintretendes Substituens, in die

---

[1]) Graebe, Ann. Chem. Pharm. 142, 1.

[2]) Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

β-Stellung tritt. Dafür, dass das nach Besetzung der drei genannten noch übrige Wasserstoffatom desselben Kernes, dem Schema entsprechend, ein β-Wasserstoff ist, fehlt bisher der strenge experimentelle Beweis.

Hr. Prof. Liebermann hat mich veranlasst, zur Ausfüllung dieser Lücke einige Versuche anzustellen. Speciell wurde beabsichtigt, in dem Bromnitroacetnaphtalid, welches die Stellungen α, β, α desselben Kernes besetzt hat, durch Ersetzung des vierten Wasserstoffs dieses Kernes und darauf folgende Eliminirung der drei zuerst vorhandenen Substituenten zur Kenntniss der Natur des vierten Wasserstoffatoms zu gelangen. Den ersten Theil dieser Arbeit hatte Herr Dr. Kleemann im diesseitigen Laboratorium bereits begonnen, mir aber dann die weitere Bearbeitung gütigst überlassen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

In dem als Ausgangsmaterial benutzten Bromnitroacetnaphtalid von Biedermann und Remmers[1]) haben Liebermann und Scheiding[2]) für die Acetamidgruppe und das Bromatom die α-Stellung, für die Nitrogruppe die β-Stellung nachgewiesen; sie haben es aber damals unentschieden gelassen, welche der beiden β-Stellungen besetzt ist. Da die eine dieser Stellungen sich zu der Acetamidgruppe in *o*-Stellung befindet, die andre nicht, so musste sich die letztere Frage voraussichtlich dadurch entscheiden lassen, dass festgestellt wurde, ob bei der Reduction des Bromnitroacetnaphtalids eine Anhydrobase entsteht[3]), in welchem Falle die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zu der Acetamidgruppe anzunehmen ist.

Zur Entscheidung dieser Vorfrage wurde Bromnitroacetnaphtalid nach der von Liebermann[4]) gegebenen Vorschrift von dem α-Naphtylamin aus dargestellt, nur wurde die Bromirung nicht unter Schwefelkohlenstoff ausgeführt, sondern nach einer von Merz und Weith[5]) für die Bromirung des Naphtalins angegebene Methode.

Je 100 g α-Acetnaphtalid wurden in einer Reibschale mit Wasser angerührt, eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge von 30 pCt. zugesetzt und allmählich 75 g Salzsäure von 26 pCt. zugefügt. Bei dem Zusatz von Salzsäure wurde mit dem Pistill stark gerührt um die sich bildenden Klümpchen zu zerdrücken. Der schwach gelb gefärbte Brei wurde dann abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Die weissen, glänzenden Nadeln

[1]) Diese Berichte VII, 538.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 183, 265.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 208, 278.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 183, 259.

[5]) Diese Berichte XV, 2721.

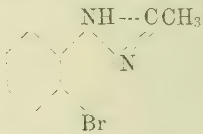
zeigten den angegebenen Schmelzpunkt 192°. Die Ausbeute liess wenig zu wünschen übrig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6BrNH . C_2H_3O$
Br	30.39	30.30 pCt.

Das aus dem so erhaltenen Bromacetnaphtalid dargestellte Bromnitroacetnaphtalid erwies sich als identisch mit dem von Biedermann und Remmers erhaltenen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5NO_2BrNHC_2H_3O$
Br	25.89	25.88 pCt.
N	8.85	9.06 »

Bromäthenyl-naphtylendiamin:



Bromnitroacetnaphtalid wurde fein gepulvert in die heisse Lösung der 3 bis 4 fachen Menge Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen und weiter erhitzt. Nach kurzer Zeit trat lebhafte Reaction ein, die sich ohne weiteres Erhitzen von selbst beendigte. Der weisse Brei des Zinndoppelsalzes wurde nach dem Erkalten auf verglühtem Porzellan abgesaugt. Aus der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff heiss gefällt. Beim Erkalten des heissen, stark salzsauren Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bromäthenylnaphtylendiamins als Brei weisser Krystalle ab, die beim Trocknen verfilzen. Ist das Filtrat nur schwach sauer, so zeigt es die sonderbare Erscheinung beim Erkalten gallertartig und vollkommen unfiltrirbar zu gestehen; dieser Zustand wird jedoch durch Zusatz von mehr Salzsäure aufgehoben, worauf das Salz in Flocken ausfällt. Es ist in Alkohol erst beim Kochen löslich und krystallisirt daraus wie aus verdünnter Salzsäure in Nadeln. In alkoholischem Ammoniak ist es schon in der Kälte löslich. Verdünnt man eine solche Lösung mit Wasser und löst den entstandenen Niederschlag durch Erhitzen wieder auf, so krystallisirt beim Erkalten die Base in kleinen, weissen, harten Nadeln aus, welche bei 229° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9N_2Br$
C	55.23	55.17 pCt.
H	4.01	3.44 »
N	10.88	10.77 »
Br	30.75	30.77 »

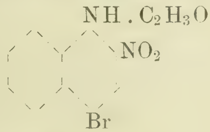
Für die Chlorbestimmung im salzsauren Salz musste, da auf Zusatz von Salpetersäure sofort das schwer lösliche, salpetersaure Salz ausfiel, die Fällung mit Silbernitrat in schwach schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_2Br . HCl$
Cl	11.80	11.93 pCt.

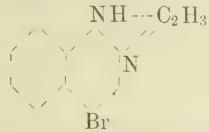
Ferner wurden Chlor und Brom gleichzeitig nach Carius bestimmt, woraus sich folgender Bromgehalt ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.20	26.90 pCt.

Die vorliegende Verbindung ist also eine Anhydrobase, und damit der Beweis geliefert, dass sich die Nitrogruppe im Bromnitroacetnaphtalid in *o*-Stellung zu der Acetamidgruppe befindet. Die Constitution des Bromnitroacetnaphtalids ist also:



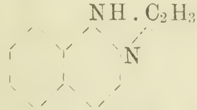
und diejenige der Anhydrobase:



Diese Base ist von grosser Beständigkeit. Es gelang nicht die Aethenylgruppe abzuspalten, weder durch Kochen mit Kalilauge, noch beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 210°, oder beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Salz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln; das salpetersaure Salz feine, weisse, beim Trocknen verfilzende Nädelchen. Es fällt aus selbst ganz verdünnten, wässrigen Lösungen auf Zusatz von Salpetersäure aus.

Aethenylnaphtylendiamin,



Bromäthenylnaphtylendiamin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam drei Tage lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Eine heftige Wasserstoffentwickelung zeigte das Ende der Reaction an. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wo-

durch eine milchige Flüssigkeit entstand, welche mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb eine zähe, klebrige Substanz, die im Vacuum allmählich fest wurde.

Die Analyse der Base ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$
N	12.54	12.84 pCt.

Die Base wurde in das salzsaure Salz übergeführt, welches aus salzsäurehaltigem Wasser in feinen, weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln erhalten wurde:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2 . HCl$
Cl	16.14	16.24 pCt.
C	65.87	66.05 »
H	5.15	5.04 »

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nädelchen.

Wie ich aus den Chem. News vom 12. Juni ersehe, hat inzwischen Meldola durch Reduction von Bromnitroacetnaphtalid gleichfalls eine Anhydrobase erhalten, über die er aber nähere Angaben nicht veröffentlicht hat.

Versuche, das vierte Wasserstoffatom des Kernes zu substituiren, in welchem sich die Aethenylgruppe und das Bromatom befinden, führten zunächst zu einem

Nitrobromäthenylnaphtylendiamin.

1 Theil Bromäthenylnaphtylendiamin wurde mit Eisessig zu einem Brei angerührt und unter Abkühlung mit Eis und Umrühren 3 Theile abgeblasener, rauchender Salpetersäure hinzugesetzt. Der dünnflüssige Brei wurde nun in noch zwei Theile rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen, wobei er sich unter nur sehr geringer Wärmeentwickelung löst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das salpetersaure Salz in Flocken aus, welche aus verdünnter Salpetersäure in hellgelben Nadeln erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_3O_2Br . HNO_3$
C	38.85	39.02 pCt.
H	2.88	2.44 »
N	15.67	15.17 »
Br	22.67	21.68 »

Es ist in Wasser beim Kochen unter geringer Harzbildung löslich, leicht löslich in Salpetersäure, schwer in Alkohol. Mit alkoholischem Ammoniak übergossen geht es in Lösung. Aus dieser krystallisirt die freie Base nach kurzer Zeit in dunkelgelben Nadeln,

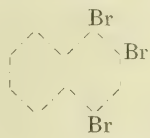
welche bei 242° schmelzen. Die Substanz verharzt mit Alkohol sehr leicht. Das schwefelsaure Salz bildet gelbe Nadeln, welche an der Luft verwittern.

Weder durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in saurer oder alkalischer Lösung, noch durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. konnte aus dieser Verbindung Phtalsäure erhalten werden; stets entstanden nur harzige Nitroproducte. Es musste daher angenommen werden, dass die neu eingeführte Nitrogruppe nicht in denselben Kern eingetreten sei, in welchem sich die übrigen Substituenten befanden.

Die Arbeit wurde deshalb an dieser Stelle abgebrochen und versucht, als Ausgangsproduct ein leichter zu handhabendes Naphtalinderivat mit drei Substituenten α, α, β in demselben Kern zu erlangen; dies sollte in der Weise geschehen, dass in dem obigen Bromnitroacetnaphtalid erst das Acetamid und dann auch die Nitrogruppe durch Brom ersetzt wurden, und dass, falls man dabei zu einem der bereits dargestellten, aber bisher ihrer Consitution nach noch nicht sicher erforschten Tribromnaphtaline gelangte, dieses dann als weiteres Ausgangsproduct benutzt würde.

Durch die von Sandmeyer angegebene schöne Methode lässt sich nach meinen Versuchen die Amidgruppe des Bromnitronaphtylamins[1]) nicht gegen Brom austauschen, weshalb der gewöhnliche Weg durch die Diazoverbindung eingeschlagen wurde. Im Wesentlichen dabei einer Vorschrift Meldola's[2]) folgend, gelangte ich zu dem

Tribromnaphtalin,



Bromnitronaphtylamin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit wenig Wasser gefällt. In den gut gekühlten Brei wurde die zur Bildung der Diazoverbindung erforderliche Menge Natriumnitrit eingetragen, wodurch Alles bis auf etwas Harz, von dem abfiltrirt wurde, in Lösung ging. Zu dem Filtrat wurde nun die berechnete Menge Brom in Eisessig gebracht, um das Perbromid zu bilden. Hierdurch fiel das Diazoperbromid in tiefrothen Flocken aus, welche unter dem Mikroskop aus rhombischen Täfelchen bestanden. Es wurde erst mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und auf Porcellan getrocknet. Es riecht stark nach Brom und verpufft auf dem Platin-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 261.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1883, 3.

blech. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwickelung auf; behufs besserer Ausscheidung des Endproducts setzt man während des Kochens etwas Bromwasserstoffsäure zu. Aus der erkalteten Lösung schieden sich reichlich farblose Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 113° besassen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Br_3$
C	32.95	32.88 pCt.
H	1.54	1.38 »
Br	65.34	65.76 »

Ein Versuch, direct aus dem Bromnitronaphtylamin durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure zu dem Tribromnaphtalin zu gelangen, führte zu dem gewünschten Resultat.

Bromnitronaphtylamin wurde mit der doppelten Menge starker Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) und der sechsfachen Menge Eisessig im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck, und die Flüssigkeit war mit Krystallen angefüllt, die sich als dasselbe Tribromnaphtalin vom Schmp. 113° erwiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Br_3$
Br	65.23	65.76 pCt.

Dies Tribromnaphtalin stimmt mit dem von Meldola[1]) aus Dibromacetnaphtalid dargestellten überein. Auf dem Boden des Einschmelzrohres fand sich bei obiger Darstellung noch eine schwarze Masse, welche nach längerem Kochen sich in Eisessig löste. Beim Erkalten schieden sich weisse, undeutliche Krystalle vom Schmp. 98° ab. Dieser Körper trat nur in sehr geringer Menge auf.

Was die Bildung des Tribromnaphtalids in obiger Reaction anbetrifft, so ist wohl anzunehmen, dass die Nitrogruppe durch die Bromwasserstoffsäure in die Amidogruppe übergeführt und dann beide Amidogruppen durch Brom ausgetauscht werden. Dass alle drei Bromatome in demselben Kerne stehen, beweist die Oxydation dieses Dibromnaphtalins zu Phtalsäure. Dasselbe wurde hierzu mit der 20fachen Menge Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. 8 Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure blieb eine krystallinische Masse zurück, welche bei der Sublimation die characteristischen Nadeln von Phtalsäureanhydrid vom Schmp. 128° gab. Aus Wasser umkrystallisirt zeigten diese Krystalle den Schmp. 184° der Phtalsäure. Das Tribromnaphtalin hat also die Stellungen α, β, α desselben Kernes.

Nitriren liess sich das Tribromnaphtalin nur durch directes Uebergiessen mit Salpetersäure. Die Lösung in rauchender Salpetersäure

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1883, 4.

wurde mit etwas Eisessig versetzt und mit Wasser gefällt. Die gelben Flocken erwiesen sich als Dinitrotribromnaphtalin:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_3Br_3(NO_2)_2$
C	26.19	26.27 pCt.
H	1.38	0.85 »
N	6.03	6.15 »
Br	52.52	52.74 »

Da also auch dieser Weg das vierte Wasserstoffatom desselben Kernes glatt zu ersetzen versagte, so habe ich schliesslich noch versucht, durch Sulfuriren des Tribromnaphtalins das letzte Wasserstoffatom des Kernes, in welchem sich die drei Bromatome befinden, durch die Sulfurylgruppe zu ersetzen. Hierbei habe ich eine Bromnaphtalinsulfosäure erhalten, welche einer Metallbestimmung ihres Baryumsalzes nach eine Tribromnaphtalinmonosulfosäure sein dürfte, dieselbe aber bisher nicht genügend weit untersucht. Immerhin scheinen mir die vorliegenden Versuche genügen darzuthun, dass ganz besondere Schwierigkeiten dem glatten Ersatz des vierten Wasserstoffs desselben Kerns in einem dreifach substituirten Naphtalin entgegenstehen.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

430. S. Haller: Ueber Sylvin- und Pimarsäure.

(Eingegangen am 5. August.)

Ueber die Sylvin- und Pimarsäure existiren, mit alleiniger Ausnahme der procentischen Zusammensetzung, so viele divergirende Angaben, dass Herr Professor Liebermann mich veranlasste, im Anschluss an seine vor Kurzem begonnene Untersuchung[1]) dieser Säuren und der ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, einige neue controllirende Versuche vorzunehmen. Ich war dabei in der angenehmen Lage, einen im hiesigen Laboratorium in ziemlich grosser Menge aus Galipot resp. Kolophonium dargestellten Vorrath an beiden Säuren in nahezu reinem Zustand als Ausgangsmaterial benutzen zu dürfen.

Die endliche Reinigung, welche auch das Auffinden etwaiger Nebensubstanzen bezweckte, geschah zunächst in der Weise, dass die feingepulverten Säuren durch Schütteln mit ca. 3procentiger Natron-

[1]) Diese Berichte XVII, 1884.

lauge in Lösung gebracht wurden. Hierbei lösten sie sich nur etwa zu $^2/_3$ auf; der Rest wurde für sich untersucht. Hier sei gleich bemerkt, dass die scheinbare Unlöslichkeit des Letzteren nur auf der mechanischen Ursache beruht, dass die schwerlösliche Natronseife einzelne gröbere Säurepartikeln umhüllt und unlöslich gemacht hatte; genügende mechanische Nachhülfe machte auch diesen Theil löslich, der sich dann mit dem erstgelösten als völlig identisch erwies. Aus der alkalischen Lösung wurden hierauf die Säuren in gelatinösen Flocken gefällt, diese auf's Sorgfältigste gewaschen und umkrystallisirt.

Die Pimarsäure wurde wiederholt so umkrystallisirt, dass ein Ueberschuss an Säure mit heissem (nicht kochendem) 60procentigem Alkohol kräftig durchgeschüttelt, die heisse Lösung filtrirt, und das Filtrat unter Umrühren schnell abgekühlt wurde, wobei die Säure sich als krystallinische Masse ausschied.

Die Sylvinsäure wurde in der Weise umkrystallisirt, dass ihre Lösung in wenig heissem Alkohol so lange mit heissem Wasser versetzt wurde, als die Trübung eben noch verschwand. Beim Erkalten schoss die Sylvinsäure in glänzenden dreieckigen Blättchen an.

Die Analyse gab für so gereinigte

	Pimarsäure		Sylvinsäure	
C	78.47	78.62	78.85	78.65 pCt.
H	9.41	9.62	9.78	9.62 »

Die Pimarsäure war bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsiccator, die Sylvinsäure bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

Die Schmelzpunkte beider Säuren wurden auch bei noch so häufigem Umkrystallisiren niemals scharf gefunden; vielmehr werden beide schon unterhalb ihres Schmelzpunktes weich[1]). Sylvinsäure wurde bei ca. 145° weich und schmolz bei 161—162°; Pimarsäure war

---

[1]) Valente (diese Berichte XVIII, Referat S. 190; die Originalabhandlung war mir nicht zugänglich) ist der Ansicht, dass meine Sylvinsäure (diese Berichte XVII, S. 1884) nicht ganz rein gewesen sei. Woraus Valente dies schliesst, ist nicht ersichtlich, da ich damals Eigenschaften meiner Sylvinsäure gar nicht angegeben habe. Wenn Valente diese Ansicht etwa auf meinen Ausspruch begründet, dass man auf Differenzen in den Angaben der einzelnen Autoren bezüglich der Schmelzpunkte der Sylvin- und Pimarsäure kein allzugrosses Gewicht legen dürfe, da die meisten Harzsäuren schon beträchtlich unterhalb ihres Schmelzpunktes erweichen, so muss ich diese Behauptung durchaus aufrecht erhalten. Dagegen passen weder meine noch Haller's noch viele der sonst publicirten Analysenzahlen besonders gut zu der von Valente angenommenen Formel $C_{20}H_{30}O_2$ der Sylvinsäure, welche 79.47 pCt. C und 9.93 pCt. H verlangt. Liebermann.

bei ca. 120° weich und schmolz bei 149°. Für Sylvinsäure fand Duvernoy den Schmelzpunkt 129°, Siewert 162°, Valente 146 bis 148°; für Pimarsäure Laurent 125°, Duvernoy 149°, Siewert 155°, Maly 165°.

Das optische Drehungsvermögen der Sylvinsäure in alkoholischer Lösung fand ich bei wiederholtem Umkrystallisiren der Säure wachsend, bis es bei —53° constant wurde, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

I.	Umkrystallisiren	$[\alpha]_D$ —44.4°	und	$[\alpha]_D$ —44.5°
II.	»	$[\alpha]_D$ —49.8°	und	$[\alpha]_D$ —50.0°
III.	»	$[\alpha]_D$ —53.0°	und	$[\alpha]_D$ —52.6°
IV.	»	$[\alpha]_D$ —53.0°.		

Valente (l. c.)[1]) giebt an, dasss die Sylvinsäure rechtsdrehend und zwar $[\alpha]_D$ + 37.87°[1]) sei.

Dagegen erwies sich die Pimarsäure nach der oben erwähnten Reinigung optisch vollkommen inactiv. Ob das Aufhören der an weniger reiner Säure beobachteten optischen Activität von der Eliminirung von Verunreinigungen herrührt, oder ob sie aus anderen Ursachen während des Reinigungsverfahrens verloren geht, werde ich demnächst festzustellen versuchen und erinnere hier nur an die einschlägigen sehr merkwürdigen Beobachtungen Cailliot's[2]), welcher stark linksdrehende Pimarsäure durch Erhitzen mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr in eine inactive Säure und in rechtsdrehende Dextropimarsäure übergehen sah.

Ich habe ferner den von Liebermann aus Sylvinsäure und Pimarsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gewonnenen Kohlenwasserstoff von Neuem dargestellt und untersucht. Es handelte sich vor Allem darum, ob nicht die Analysenzahlen des Kohlenwasserstoffes in grössere Uebereinstimmung zu den von der vermutheten Formel $C_{10}H_{16}$ geforderten Zahlen zu bringen und brauchbare Dampfdichten des Kohlenwasserstoffes zu erhalten sein möchten. Ich bin aber lediglich zu genau denselben Resultaten wie Liebermann gelangt. Für die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes aus (I) Pimarsäure und (II) Sylvinsäure wurde

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{16}$
	I.			II.	
C	87.64	87.85	87.57	87.20	88.23 pCt.
H	12.97	13.01	12.63	12.62	11.77 »

also etwas zu wenig Kohlen- und etwas zu viel Wasserstoff gegenüber der Rechnung für $C_{10}H_{16}$.

---

[1]) In dem Referat in den Berichten steht $[\alpha]_D \pm 37.87°$.

[2]) Bull. soc. chim. [2] XXI, S. 387.

Die Dampfdichten nach V. Meyer's Methode im Bleibade gaben schwankende, anscheinend mit der höheren Temperatur des Bades fallende Zahlen, indem der Kohlenwasserstoff bei diesen Temperaturen schon eine theilweise Zersetzung erleidet:

I. Kohlenwasserstoff aus Pimarsäure, II. aus Sylvinsäure; gefunden

	I.						II.	
D	8.89	7.91	7.39	7.43	6.89	6.71	7.99	8.08

Beide Kohlenwasserstoffe sind optisch inactiv [1]) und scheinen identisch zu sein.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

431. S. Kleemann und W. Wense: Ueber α-Diamidophenanthrenhydrochinon.

(Eingegangen am 5. August.)

Die im letzten Hefte der Berichte [2]) enthaltene Mittheilung der HHrn. R. Anschütz und Peter Meyer über Amido- und Oxyphenanthrenchinon veranlasst uns, die Resultate einer vor Kurzem begonnenen Arbeit über den gleichen Gegenstand zu veröffentlichen.

Wir hatten die Absicht, das Verhalten der verschiedenen nitrirten Phenanthrenchinone gegen Reductionsmittel zu studiren und mit dem von Gräbe [3]) zuerst dargestellten und von Schultz [4]) näher untersuchten α-Dinitrophenanthrenchinon unsere Versuche (Schmp. 290°) begonnen. Behandelt man dieses mit überschüssigem Zinnchlorür und starker Salzsäure, so entsteht zunächst ein von Schultz bereits bei der Reduction mit wässriger Zinnchlorürlösung beobachteter Körper. Bei einigem Kochen aber verschwindet die rothe Farbe, und man erhält schliesslich einen Brei farbloser Nädelchen eines Zinndoppelsalzes. Dasselbe wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das Filtrat wurde zur Verhütung der leicht ein-

---

[1]) Meiner Angabe (diese Berichte XVII, 1886), dass die Kohlenwasserstoffe sich durch ihr Drehungsvermögen unterschieden, liegt eine Verwechslung mit dem Verhalten der zugehörigen Säuren zu Grunde. Liebermann.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1942.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 167, 144.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 203, 108.

tretenden Oxydation in einem Kolben mit Bunsen'schem Ventil rasch eingeengt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt dann ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich aber leicht beim Erwärmen wieder löst. Die gelbbraune Lösung scheidet beim Erkalten hübsche, glänzende, lange Nadeln aus, die im lufttrockenen Zustande analysirt wurden. Sie sind salzsaures Diamidophenanthrenhydrochinon. Die Verbrennung musste mit Bleichromat vorgenommen werden.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_6(NH_2 . HCl)_2(OH)_2, 3H_2O$
C	45.75	—	45.77 pCt.
H	5.96	—	5.45 »
N	7.82	7.79	7.63 »
H_2O	15.18	—	14.71 »

Beim Trocknen auf 100° verliert die Verbindung unter Schwärzung ihr Krystallwasser, ebenso bei längerem Liegen über Schwefelsäure. Dabei geht auch etwas Salzsäure fort. Mit Kalilauge übergossen wird sie erst grün, dann blau-violett, endlich schwarz. Mit Aether und etwas Ammoniak geschüttelt giebt die verdünnte alkoholische Lösung eine prächtig blaue, beständige Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht unter Ammoniakentwicklung eine stickstofffreie, in Säuren unslösliche Substanz, ebenso durch Diazotirung.

Die Lösung des Salzes wird unter Abscheidung violett-schwarzer Nädelchen von α-Diamidophenanthrenchinon an der Luft leicht verändert, rascher beim Durchleiten von Luft oder bei Zugabe von Eisenchlorid oder Kaliumbichromatlösung.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
N	11.62	11.76 pCt.

Beim Erwärmen des salzsauren Diamidophenanthrenhydrochinons mit der gleichen Menge Natriumacetat und etwa der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid erhält man Tetraacetyl-α-diamidophenanthrenhydrochinon: $C_{14}H_6(NH . C_2H_3O)_2(O . C_2H_3O)_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_6$
C	64.79	64.70 pCt.
H	5.30	4.90 »
N	7.00	6.86 »

Dasselbe bildet farblose, feine Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind und mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther entwickeln. Beim Kochen mit Kalilauge erhält man daraus grüne Flocken.

Vorstehende Versuche werden wir, um Collisionen mit den HHrn. Anschütz und Meyer zu vermeiden, nicht weiter fortsetzen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

432. H. J. van't Hoff jr.: Beiträge zur Kenntniss der Aepfelsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

Die Arbeit des Hrn. Anschütz[1]) über inactive Aepfelsäuren von verschiedener Darstellung veranlasst mich die Resultate mitzutheilen, welche ich bei einer ähnlichen Untersuchung erhielt.[2])

Aus Hrn. Anschütz's Arbeit geht die Identität hervor der inactiven Aepfelsäure von Pasteur aus inactiver Asparaginsäure[3]) mit derjenigen, welche Kekulé aus Monobrombernsteinsäure[4]), und derjenigen, welche Jungfleisch aus Fumarsäure und Wasser[5]) darstellten. Das Resultat meiner Untersuchung ist, dass die zuerst erwähnte Säure ebenso identisch ist mit der inactiven Aepfelsäure, welche durch Zusammenbringen gleicher Mengen rechts- und linksdrehender Säure erhalten wird (mit der spaltbaren Säure Bremer's[6]) also), und mit der inactiven Aepfelsäure von Loydl aus Fumarsäure und Natron.[7])

Die zur Untersuchung verwendete rechtsdrehende Aepfelsäure, welche ich der Güte des Hrn. Bremer verdanke, wurde als saures Ammoniumsalz mit dem nämlichen Salze der gewöhnlichen Aepfelsäure zu gleichen Theilen gemischt und aus Wasser umkrystallisirt. Dabei traten wirklich die zwei Formen auf, die Pasteur beim sauren Ammoniumsalze seiner inactiven Säure beobachtete, und zwar:

1) Die wasserfreien Krystalle, entsprechend der Formel $C_4O_5H_5(NH_4)$. Bei der Analyse forderten 0.188 g dieser Krystalle 4.2 ccm 0.3 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 4.15 ccm verlangt werden.

2) Die wasserhaltigen Krystalle, entsprechend der Formel $C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$. Bei der Analyse forderten 0.265 g dieser Krystalle 5.2 ccm 0.3 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 5.23 ccm verlangt werden.

Wie die hierunter folgende Zusammenstellung der krystallographischen Beobachtungen ergeben wird, sind auch in dieser Hinsicht die erhaltenen Salze identisch mit denjenigen von Pasteur.

Die zur Untersuchung verwendete Loydl'sche Säure, genau nach Loydl's Vorschrift dargestellt, gab als saures Ammoniumsalz bis jetzt nur die wasserhaltigen Krystalle, entsprechend der Formel

---

1) Diese Berichte XVIII, 1949.

2) Maandblad voor Natuurwetenschappen 1885, 1.

3) Ann. Chem. Pharm. 80, 146; 82, 324.

4) Ann. Chem. Pharm. 117, 124.

5) Bull. soc. chim. 30, 147.

6) Diese Berichte XIII, 351.

7) Ann. Chem. Pharm. 192, 80.

$C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$. Bei der Analyse forderten 0.284 g 5.7 ccm 0.3 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 5.6 ccm verlangt werden.

Auch diese Krystalle zeigten sich in krystallographischer Hinsicht identisch mit denjenigen von Pasteur, wie nachfolgende Zusammenstellung beweist.

Messung des wasserhaltigen Ammoniumbimalats, $C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$.

Das Krystallsystem des wasserhaltigen Salzes aus der Bremer'schen und Loydl'schen Säure ist monosymmetrisch, wie auch Pasteur es bei seinem Salze fand. Vorherrschend tritt das Prisma (110) und das Klinodoma (011) auf, ersteres öfters gestreift und bisweilen begleitet von einem zweiten Prisma (1k0).

Folgende Winkel wurden gemessen, und das Resultat ist mit dem von Pasteur erhaltenen zusammengestellt:

	van't Hoff		Pasteur
	Salz		
	nach Bremer	nach Loydl	
$110 : 1\bar{1}0$	54° 47′	55° 45′	55° 21′
$110 : 1k0$	—	31 48	30 27
$011 : 0\bar{1}1$	53	52 36	52 40
$011 : 110$	60 7	60 18	60 38

Messung des wasserfreien Ammoniumbimalats, $C_4O_5H_5(NH_4)$.

Das Krystallsystem des wasserfreien Salzes aus der Bremer'schen Säure ist rhombisch, wie auch Pasteur es bei seinem Salze fand. Die Ausbildung ist derjenigen des activen Bimalats ganz ähnlich, also tafelförmig nach dem Pinakoïd (100) entwickelt und begrenzt durch Prisma (110) und Doma (101).

Folgende Winkel wurden gemessen, und das Resultat mit dem von Pasteur für das active Salz erhaltenen zusammengestellt, da nach ihm das active und das inactive Salz fast gleiche Winkel zeigen:

	Salz nach Bremer	Salz nach Pasteur
$110 : \bar{1}10$	71° 13′	71° 36′
$100 : 110$	56	54 12
$101 : \bar{1}01$	43 5	42 25

Nunmehr ist also die Identität folgender Aepfelsäuren als erwiesen zu betrachten:

1) Aepfelsäure, aus gleichen Theilen links- und rechtsdrehender Säure zusammengestellt,

2) Bremer's spaltbare Säure aus Traubensäure,

3) Pasteur's Säure aus inactiver Asparaginsäure,
4) Kekulé's synthetische Säure aus Monobrombernsteinsäure,
5) Jungfleisch's Säure aus Fumarsäure und Wasser,
6) Loydl's Säure aus Fumarsäure und Natron.

Bekanntlich ist, vollkommen hiermit in Einklang, jüngst von Hrn. Bremer die Loydl'sche Säure in rechts- und linksdrehende Aepfelsäure gespalten [1]).

Während Hr. Anschütz nach seiner Mittheilung das Studium der Aepfelsäure aus inactiver Weinsäure in Angriff genommen hat, möchte ich mir vorbehalten, nach Loydl's Verfahren Aepfelsäure aus Maleïnsäure darzustellen und dieselbe in den Kreis meiner Untersuchungen aufzunehmen.

Rotterdam, 5. August 1885.

---

433. H. Limpricht: Ueber Sulfonsäuren und Disulfonsäuren.

(Eingegangen am 8. August.)

Die Sulfonsäuren und Disulfonsäuren der aromatischen Gruppe sind bisher gewöhnlich mittelst englischer oder rauchender Schwefelsäure dargestellt, und in vielen Fällen lässt diese Methode wenig zu wünschen übrig. Man kann, wie Nevile und Winther [2]) gezeigt haben, bei Anwendung bestimmter Mengen der Schwefelsäure und Einhaltung der richtigen Temperatur eine der Rechnung nahe kommende Ausbeute erhalten.

Auch das Schwefelsäurechlorhydrin, SO_3HCl, ist schon häufig zur Darstellung dieser Sulfonsäuren benutzt, so von Knapp [3]), Armstrong [4]), Otto und Beckurtz [5]), Otto und Knoll [6]), Otto [7]) und Anderen. Das dabei zuweilen beobachtete Auftreten von Chlorüren hat nach Hermann und Köchlin [8]) seinen Grund in der Einwirkung des Schwefelsäurechlorhydrins auf die zuerst gebildete Sulfonsäure.

---

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas IV, 180.
[2]) Diese Berichte XIII, 1940.
[3]) Zeitschrift für Chemie, 1869, 41.
[4]) Diese Berichte IV, 356; XV, 203.
[5]) Diese Berichte XI, 2061.
[6]) Diese Berichte XI, 2075.
[7]) Diese Berichte XII, 214.
[8]) Diese Berichte XV, 1116.

Ich habe in der letzten Zeit mit Vorliebe von dem Chlorhydrin zur Einführung der Gruppe SO_3H in aromatische Verbindungen Gebrauch gemacht, weil die Reaction sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenproducten verläuft. Namentlich bei den Disulfonsäuren, deren Reinigung bei Anwendung der Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, ist das Chlorhydrin vorzuziehen.

Der bei diesen Versuchen benutzte Apparat bestand jedesmal aus einer tubulirten Retorte, mit welcher eine tubulirte Vorlage luftdicht verbunden war. Der Tubulus der Vorlage war mit einem Glasrohr zur Ableitung des Chlorwassserstoffs versehen, und der Tubulus der Retorte wurde entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen oder, wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten sollte, mit einem Tropfrohr in Verbindung gebracht. Die Retorte endlich wurde in ein Oelbad gesetzt, in das ein Thermometer zur Regulirung der Temperatur eintauchte. Zu jedem Versuch wurden 10 bis 20 g der zu zersetzenden Verbindung und etwas mehr als die berechnete Menge Chlorhydrin genommen. Dieser Ueberschuss war nöthig, um die Verbindung vollständig mit dem Chlorhydrin in Berührung zu bringen, da, wenn nicht mehr als die berechnete Menge genommen wurde, leicht ein Theil unverändert blieb. Das Erwärmen im Oelbade dauerte etwa 4 Stunden. Dabei wurde die Temperatur nur langsam erhöht, um ein Ueberschäumen der Masse zu vermeiden, und zuletzt bis auf 160—180° gebracht.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass in der Regel dieselben Verbindungen mit dem Chlorhydrin wie mit der Schwefelsäure entstehen, nur mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre derselben.

Letztere Reaction ist noch nicht genauer studirt worden, und ich behalte mir die Untersuchung derselben vor. Nur das Auftreten der Chlorüre steht fest, was daneben entsteht, ist noch nicht ermittelt. Das Amid der Nitrobenzolsulfonsäure z. B. könnte sich nach folgender Gleichung mit dem Chlorhydrin umsetzen:

$$C_6H_4 . NO_2 . SO_2NH_2 + SO_3HCl = C_6H_4 . NO_2 . SO_2Cl + SO_3NH_3.$$

Das Chlorür entsteht auch und lässt sich leicht mit Aether ausziehen, es bleibt dann aber ein harter, an der Luft zerfliesslicher Rückstand, der noch Kohlenstoff enthält und mit Wasser nicht nur saures Ammoniumsulfat liefert. — Bei den vorläufigen, mit Amiden und Schwefelsäurechlorhydrin angestellten Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten.

Von Hrn. Jaworowicz wurde das Amid der Nitrotoluolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NO_2} . \overset{4}{SO_2NH_2}$, (Schmelzp. 128°) mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt. Aether löste nach vollendeter Einwirkung das ölförmige Chlorür dieser Säure, das mit Ammoniak

wieder ein bei 128° schmelzendes Amid lieferte und beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat in das

Nitrotoluolsulfonsaure Baryum $[C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . SO_3]_2Ba, 2H_2O$,

überging. Dieses krystallisirte in dünnen, weissen Nadeln:

1.122 g lufttrocken lieferten bei 130° 0.0675 g H_2O

1.049 g wasserfrei lieferten 0.4285 g $BaSO_4$

0.307 g wasserfrei lieferten 12 ccm N (766 mm u. 16°).

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5.9	6.1 pCt.
Ba	24.1	24.0 »
N	4.8	4.6 »

Auch das Kaliumsalz und Bleisalz lieferten bei der Analyse Zahlen, die der Zusammensetzung der Salze der Nitrotoluolsulfonsäure entsprachen.

Auf das Amid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 166°, liess Hr. Hansen Schwefelsäurechlorhydrin einwirken. Deutliche Reaction trat bei 60° ein, und die Temperatur wurde in 3 Stunden allmählich auf 180° gesteigert. In der Vorlage hatte sich neben etwas Chlorhydrin ein krystallinischer Körper abgesetzt, der bei näherer Untersuchung sich als das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure erwies. Obgleich dieses Chlorür für sich nicht flüchtig ist, sondern in der Nähe von 200° sich schwarz färbt und zersetzt, geht es doch in einem Gasstrome, wie Versuche mit trockner Kohlensäure lehrten, bei 170—180° unverändert über. — Der Retorteninhalt trat an Aether das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure ab, welches in farblosen, für diese Verbindung charakteristischen Krystallen anschoss und den richtigen Schmelzpunkt 61° zeigte. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde daraus ein Baryumsalz dargestellt, welches 25.1 pCt. Baryum enthielt; für das nitrobenzolsulfonsaure Baryum berechnen sich 25.2 pCt. Baryum. — Der in Aether unlösliche Retorteninhalt ist, wie schon erwähnt, noch nicht näher untersucht.

Aus dem Amid der Xylolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 \overset{4}{S}O_2NH_2$, und dem der Nitroxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_2NH_2$, erhielt Hr. van Riesen mit Schwefelsäurechlorhydrin die Chlorüre dieser Säuren, von denen das erste bei 32°, das zweite bei 98° schmolz.

Auch Benzamid giebt mit Schwefelsäurechlorhydrin Benzoylchlorür, aus Acetamid wurde dagegen kein Acetylchlorür erhalten. Versuche aus Salicylamid das Salicylchlorür darzustellen, sind in der Ausführung begriffen.

Ueber die Untersuchungen der Sulfonsäuren und Disulfonsäuren werden an einem anderen Orte ausführliche Mittheilungen gemacht werden, hier beschränke ich mich auf die Veröffentlichung der Hauptresultate.

Von Armstrong[1]) ist durch Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäurechlorhydrin eine Nitrobenzolsulfonsäure erhalten, deren Constitution er nicht ermittelte. Bei der Reduction entstand aus ihr eine, wie ihm schien, von der *p*-Säure, der Sulfanilsäure, verschiedene Säure. — Dr. Hasse hat diesen Versuch mit 50 g Nitrobenzol wiederholt. Nach vier Stunden und bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur war die Reaction beendigt, und das auf bekannte Weise dargestellte Kaliumsalz lieferte in grösster Menge ein bei 61° schmelzendes Chlorür, also *m*-Nitrobenzolsulfonchlorür. Die letzten Mutterlaugen desselben wurden in Amide verwandelt und durch wiederholte Krystallisation in die Amide der

m-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 166°
o-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 186°
p-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 131°

zerlegt. Von den beiden letzteren waren jedoch nur so geringe Mengen entstanden — wie das auch bei Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäure der Fall ist — dass durch Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht ganz genau zu erreichen war, nämlich nur 177 und 135° statt 186 und 131°.

Das *o*-Toluidin liefert mit Schwefelsäure erhitzt eine Toluidinsulfonsäure, deren Constitution nach Nevile und Winther[2]) $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{5}{S}O_3H$ ist. Wird diese Säure mit rauchender Schwefelsäure auf 150—170° erhitzt, so verwandelt sie sich nach denselben Chemikern in Toluidindisulfonsäure von der Constitution

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H.$$

Von Dr. Hasse sind diese Versuche wiederholt, beide Säuren aber auch mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt, und bei genauer Vergleichung konnte kein Unterschied zwischen den nach beiden Methoden dargestellten Säuren aufgefunden werden.

Die Toluidindisulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H$, ist von Hasse genauer untersucht. Zu bemerken ist, dass, um Zersetzung zu vermeiden, bei ihrer Darstellung nicht über 160° mit dem Chlorhydrin erhitzt werden darf. — Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure bildet beim Eindampfen lange feine, faserig ver-

---

[1]) Diese Berichte IV, 356.
[2]) Diese Berichte XV, 2993.

einigte Nadeln mit 1.5 Wasser, die sich in Wasser und auch in heissem Alkohol leicht lösen. Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . NH_2 . (SO_3K)_2$, $2H_2O$; monokline Tafeln.

Natriumsalz, $C_7H_5 . NH_2(SO_3Na)_2$, $6H_2O$; tafelförmige Krystalle.

Neutrales Baryumsalz, $C_7H_5 . NH_2 . (SO_3)_2Ba, 3H_2O$; aus verdünnter weingeistiger Lösung in grossen, soliden, flächenreichen Krystallen des triklinen Systems sich abscheidend.

Saures Baryumsalz, $[C_7H_5 . NH_2 . SO_3H . SO_3]_2Ba, 3.5\ H_2O$; aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Warzen.

Calciumsalz, $C_7H_5 . NH_2 . (SO_3)_2, Ca, 4.5\ H_2O$; langgestreckte Tafeln.

Neutrales Bleisalz, $C_7H_5 . NH_2 . (SO_3)_2Pb, 2H_2O$; harte, farblose Säulen.

Saures Bleisalz, $[C_7H_5 . NH_2 . SO_3H . SO_3]_2Pb$, $6.5\ H_2O$; farblose, quadratische Säulen.

Die Säure zerlegt sich beim Erhitzen auf 240^0, auch wenn sie vollkommen wasserfrei ist, in Schwefelsäure und *o*-Amidotoluol-*m*-sulfonsäure.

Die Diazoverbindung, $C_7H_5 . SO_3H \langle {}^{SO_3}_{N} \rangle N$, besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln. Sowohl die sauren, wie auch die neutralen Salze der Säure liefern bei Einwirkung salpetriger Säure die Salze der Diazoverbindung.

Kaliumsalz, C_7H_5, $SO_3K . SO_3 . N_2$; feine, gelbe Prismen.

Baryumsalz, $[C_7H_5 . SO_3 . N_2 . SO_3]_2Ba$, $4H_2O$; es fällt erst auf Zusatz von Alkohol zur concentrirten wässerigen Lösung in mikroskopischen, gut ausgebildeten Tafeln.

Bleisalz, $[C_7H_5 . SO_3 . N_2 . SO_3]_2Pb$; gelbe, tafelförmige Krystalle.

Die Kresoldisulfonsäure, aus der Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser entstehend, krystallisirt in Tafeln oder Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . HO(SO_3K)_2$, $1.5\ H_2O$; braune, leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz, $C_7H_5 . HO(SO_3)_2Ba$, $3.5\ H_2O$; gelbe, zu Warzen vereinigte, kleine Nadeln.

Die Diazoverbindung, mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule gekocht, giebt nicht, wie Nevile und Winther[1]) vermuthen, eine Toluoldisulfonsäure, sondern, wie schon so oft beobachtet wurde, eine Oxäthylsäure.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2993.

Oxäthyltoluoldisulfonsäure, $C_7H_5 . C_2H_5O(SO_3H)_2$.

Baryumsalz, $C_7H_5 . C_2H_5O(SO_3)_2Ba$, 2.5 H_2O; kleine, gelb gefärbte, wetzsteinförmige Krystalle.

Kaliumsalz; gelbliche Nadeln.

Die Bromtoluoldisulfonsäure wurde durch Erhitzen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure gewonnen.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . Br . (SO_3K)_2$, $4H_2O$; tafelförmige Krystalle.

Baryumsalz, $C_7H_5 . Br(SO_3)_2Ba$, 1.5 H_2O; farblose, in Wasser nicht sehr leicht lösliche Nadeln.

Das Chlorür bildet farblose Prismen. Schmelzpunkt 90^0.

Das Amid schmilzt bei $236-238^0$.

Die Toluoldisulfonsäure, welche nicht aus der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol zu erhalten war, wurde aus der Jodtoluoldisulfonsäure durch längeres Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt. In einer Retorte wurde das diazotoluoldisulfonsaure Kalium mit der Jodwasserstoffsäure übergossen, nach beendigter Stickgasentwickelung noch 3—4 Stunden im Oelbade auf $135-140^0$ erhitzt und die dabei überdestillirende Jodwasserstoffsäure mehrmals zurückgegossen. Der Retorteninhalt wurde dann in einer Schale zur Trockne gebracht, wieder in Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, eingedampft und noch anhängendes Jodkalium durch Waschen mit heissem Weingeist entfernt.

Toluoldisulfonsaures Kalium, $C_7H_6(SO_3K)_2$, 2.5 H_2O; farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Das Toluoldisulfonchlorür, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, bildet lange, farblose Prismen. Schmelzp. 132^0. — Das Amid krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die erst über 240^0 schmelzen.

In der Absicht, aus der Toluidindisulfonsäure eine Trisulfonsäure darzustellen, wurde sie mit Schwefelsäurechlorhydrin in einer Retorte im Oelbade langsam auf $220-230^0$ erhitzt. Die Reaction verlief aber ganz wider Vermuthen, es war keine Trisulfonsäure entstanden, sondern die *o*-Toluidin-*m*-sulfonsäure, aus welcher zu Anfang die Disulfonsäure gewonnen war, und eine Toluidindisulfonsäure, deren Kaliumsalz, $C_7H_5 . NH_2 . (SO_3K)_2$, $6H_2O$, im Krystallwassergehalt und in den Eigenschaften von dem oben beschriebenen toluidindisulfonsauren Kalium sich unterschied. Es konnte von dieser Säure nicht genug dargestellt werden, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob in den beiden Kaliumsalzen verschiedene Disulfonsäuren enthalten sind.

Aus der *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H$, beim Erhitzen des *p*-Toluidins mit englischer Schwefelsäure entstehend, wurde von Dr. Richter durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure

und auch mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160° eine *p*-Toluidindisulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3H$, dargestellt.

Sie krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit 2 Molekülen Wasser, löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Die neutralen und sauren Salze krystallisiren gut.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . NH_2(SO_3K)_2$, $2H_2O$; auf Zusatz von wenig Alkohol zur heissen, wässerigen Lösung in langen Prismen, auf Zusatz von viel Alkohol in undeutlichen Krystallen ohne Krystallwasser sich abscheidend.

Neutrales Baryumsalz, $C_7H_5 . NH_2(SO_3)_2Ba, 3H_2O$; grosse, rhombische Tafeln.

Saures Baryumsalz, $(C_7H_5 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Ba$, $3H_2O$; zu Warzen vereinigte, feine Nadeln.

Neutrales Bleisalz, $C_7H_5 . NH_2 . (SO_3)_2Pb$; seidenglänzende Nadeln.

Saures Bleisalz, $(C_7H_5 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Pb, 2H_2O$; feine Nadeln.

Wird diese Säure im trocknen Zustande auf 200° oder mit Wasser auf 140° erhitzt, so tritt 1 Molekül Schwefelsäure aus und die *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure wird regenerirt.

Die Diazoverbindung scheidet sich nicht aus der wässrigen oder weingeistigen Lösung der Disulfonsäure beim Einleiten salpetriger Säure ab, erst beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung gewinnt man sie in gelblichen Krystallen, die beim Kochen mit Wasser, jedoch nicht beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 600 mm hohen Quecksilbersäule, zersetzt werden. — Die Salze der Diazoverbindung krystallisiren gut.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . N_2 . SO_3 . SO_3K$; auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu einer toluidindisulfonsaures Kalium und Kaliumnitrit enthaltenden Lösung oder beim Einleiten salpetriger Säure in die Lösung des sauren oder neutralen toluidinsulfonsauren Kaliums entstehend. Es krystallisirt in grossen, goldgelben Prismen.

Baryumsalz, $(C_7H_5 . N_2 . SO_3 . SO_3)_2Ba$; gelblich weisse Nadeln.

Bleisalz, $(C_7H_5 . N_2 . SO_3 . SO_3)_2Pb$; erst auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung in kleinen, rothen Prismen sich abscheidend.

Diese Salze liefern beim Kochen mit Wasser Salze der Kresoldisulfonsäure, $C_7H_5 . HO(SO_3H)_2$. Die aus dem Baryumsalz in Freiheit gesetzte Säure bildet lange, feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . HO(SO_3K)_2$, $(0.5H_2O?)$; gelbliche, tafelförmige Krystalle.

Baryumsalz, $C_7H_5 . HO(SO_3)_2Ba, 4H_2O$; leicht lösliche, flache, weisse Nadeln.

Bleisalz, $C_7H_5 . HO(SO_3)_2Pb, 3H_2O$. Weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag, auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung entstehend.

Wird die mit salpetriger Säure behandelte wässrige Lösung der Toluidindisulfonsäure eingedampft, so entwickelt sich reichlich Stickstoff und

Dinitrokresol, $C_7H_5 . OH(NO_2)_2$, setzt sich in gelben Nadeln ab. In Alkohol ist es leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Schmelzpunkt 82.5°.

Baryumsalz, $(C_7H_5(NO_2)_2O)_2Ba$; feine, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Kaliumsalz und Ammoniumsalz krystallisiren in langen, rothen Nadeln. Das Silbersalz ist ein voluminöser, rother Niederschlag, aus heisser, wässriger Lösung in langen, carmoisinrothen Nadeln krystallisirend.

Bromtoluoldisulfonsäure, $C_7H_5 . Br(SO_3H)_2$, wurde aus dem Kaliumsalz der Diazoverbindung durch Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure gewonnen und zur Reinigung zuerst in das Chlorür verwandelt, welches mit Wasser auf 130° erhitzt die Säure lieferte. Sie ist eine bräunlich gefärbte Krystallmasse.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . Br(SO_3K)_2, H_2O$; weisse, seidenglänzende Nadeln.

Baryumsalz, $C_7H_5 . Br . (SO_3)_2Ba, 6H_2O$; weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Chlorür, $C_7H_5 . Br(SO_2Cl)_2$. Aus Petroleumäther in derben Prismen krystallisirend, die bei 129° erweichen und bei 133° vollständig geschmolzen sind. Mit Wasser auf 130° erhitzt findet Zerlegung in Salzsäure und Disulfonsäure statt, über 130° spaltet sich Schwefelsäure ab. — Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in langen Prismen, die erst über 240° schmelzen.

Jodtoluoldisulfonsäure, $C_7H_5 . J . (SO_3H)_2$, bildet lange, weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . J(SO_3K)_2, 2H_2O$; kleine, derbe, weisse Prismen.

Baryumsalz, $C_7H_5 . J(SO_3)_2Ba, 6H_2O$; zu Büscheln vereinigte Prismen.

Chlorür, $C_7H_5 . J(SO_2Cl)_2$, weisse, scheinbar quadratische Prismen, sehr schwer löslich in Aether. Sie schmelzen bei 143°, nach dem Erstarren aber schon wieder bei 126°. — Das Amid bildet feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 130—132°.

Weil die Diazoverbindung dieser Toluidindisulfonsäure mit Alkohol selbst unter dem Druck einer 600 mm hohen Quecksilbersäule sich nicht zersetzte, wurde versucht die Toluoldisulfonsäure aus der Jodtoluoldisulfonsäure durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoff-

säure darzustellen, aber schon bei 105° trat tiefergehende Zersetzung ein, die sich durch Abscheidung grosser Mengen Schwefel im Retortenhalse zu erkennen gab. Dagegen entzog Natriumamalgam das Jod und lieferte die Toluoldisulfonsäure, $C_7H_5(SO_3H)_2$. Durch Zersetzung ihres Chlorürs mit Wasser bei 130° gewonnen, bildet sie feine, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz, $C_7H_5, (SO_3K)_2, H_2O$; in Wasser sehr leicht lösliche, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Baryumsalz, $C_7H_5(SO_3)_2Ba, 3.5\ H_2O$; aus Wasser in dicken, farblosen Prismen krystallisirend, auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung in seideglänzenden Blättchen sich abscheidend. Beide Formen besitzen denselben Krystallwassergehalt.

Das Chlorür krystallisirt aus Aether und Petroleumäther in farblosen, gut ausgebildeten, soliden Prismen. Schmelzpunkt 94°.

Das Amid besteht aus kurzen Prismen, die bei 210° erweichen, bei 216° geschmolzen sind.

Diese Toluoldisulfonsäure ist schon von Hakanssons[1]) beobachtet worden, der sie in geringer Menge beim Erhitzen der Toluolmonosulfonsäure — eines Gemenges von Ortho- und Parasäure — mit rauchender Schwefelsäure erhielt. Chlorür und Amid besassen denselben Schmelzpunkt, für das Baryumsalz fand er allerdings nur 1 Molekül Krystallwasser, während Richter 3.5 Moleküle beobachtete. Denselben Krystallwassergehalt giebt auch Senhofer[2]) für ein toluoldisulfonsaures Baryum an, dessen Säure sich beim Erhitzen des Toluols mit Schwefelsäure und wasserfreier Phosphorsäure gebildet hatte; da dieser Chemiker aber das Chlorür und Amid nicht untersuchte, kann noch nicht entschieden werden, ob seine Säure mit der hier beschriebenen identisch ist. — Die eine Sulfogruppe muss die Metastelle einnehmen, weil die Säure aus *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure erhalten war, die andere Sulfogruppe kann nur eine der beiden Orthostellen einnehmen, weil die Parastelle schon durch Amid besetzt war, und wenn sie die andere Metastelle besetzt hätte, die Säure mit der von Hasse untersuchten Toluoldisulfonsäure identisch gewesen wäre. Mithin bleibt nur die Wahl zwischen den beiden Structurformeln

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{S}O_3H . \overset{3}{S}O_3H \quad \text{und} \quad C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{6}{S}O_3H.$$

Die *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{2}{S}O_3H$, gewonnen durch Reduction der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure, ist von Dr. Richter durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° und mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160° in

---

[1]) Diese Berichte V, 1085.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 164, 127.

p-Toluidindisulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3H$, übergeführt. Sie krystallisirt mit 2.5 Wasser in langen, seideglänzenden, strahlig vereinigten Nadeln, ist leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . NH_2(SO_3K)_2, 2H_2O$; aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln krystallisirend, leicht löslich in Wasser.

Neutrales Baryumsalz, $C_7H_5 . NH_2(SO_3)_2Ba, H_2O$; in Wasser schwer lösliche Tafeln.

Saures Baryumsalz, $(C_7H_5 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Ba$, $1.5H_2O$ und $0.5 H_2O$; beim langsamen Verdunsten der Lösung lange Nadeln mit $1.5 H_2O$, beim raschen Abdampfen Warzen mit $0.5 H_2O$.

Bleisalz, $C_7H_5 . NH_2(SO_3)_2Pb$, $1.5 H_2O$; beim Abdampfen der Lösung in schwer löslichen, aus Nadeln zusammengesetzten Krusten sich abscheidend.

Die Säure zerlegt sich beim Erhitzen auf 290° unter Schwärzung in Schwefelsäure und die Toluidinsulfonsäure $C_6H_5 . \overset{1}{CH_3} . \overset{4}{NH_2} . \overset{2}{SO_3H}$.

Von der *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NH_2} . \overset{4}{SO_3H}$, ausgehend habe ich mit Unterstützung von Hrn. Jaworowicz eine *o*-Toluidindisulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3H$, durch Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 170° dargestellt. Sie bildet mikroskopische, dünne, gut ausgebildete, vier- oder sechsseitige, weisse Säulen, die 2 Moleküle Wasser enthalten und sich in Wasser und heissem Weingeist leicht lösen. Die Krystallwasser enthaltende Säure zerlegt sich bei 290—300° in Schwefelsäure und *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure. Die Salze der Säure zeichnen sich zum Theil durch Schwerlöslichkeit aus.

Baryumsalz, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . (SO_3)_2Ba, 2H_2O$; glänzende, kleine Blättchen. 100 g Lösung enthielten nach 6 Tagen bei 20° 0.115 g trocknes Salz.

Calciumsalz, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . (SO_3)_2Ca, 2H_2O$; kleine, glasglänzende Krystalle, wie es scheint aus kurzen, orthorhombischen Säulen mit grader Endfläche bestehend.

100 g Lösung enthielten nach 6 Tagen bei 20° 1.014 g trocknes Salz.

Die Diazoverbindung entsteht leicht beim Einleiten salpetriger Säure in eine concentrirte wässrige Lösung der Toluidindisulfonsäure und setzt sich in mikroskopischen, sehr feinen Nadeln ab. In Alkohol von 95 pCt. sind sie nicht löslich und beim Erhitzen mit Alkohol unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule zersetzen sie sich unter Bildung einer Toluoldisulfonsäure.

Die hier beschriebenen Toluidindisulfonsäuren wurden hauptsächlich dargestellt, um von ihnen zu den Toluoldisulfonsäuren zu gelangen.

Mehrere derselben sind auch schon ziemlich weit untersucht, doch ziehe ich es vor, darüber erst nach Beendigung der Arbeiten im Zusammenhange zu berichten. Auch über die Constitution dieser Säuren, welche sich wahrscheinlich mit Sicherheit feststellen lässt, wenn das Material vollständig vorliegt, spreche ich jetzt noch keine Vermuthungen aus. Aber auf eine Reaction möchte ich noch die Aufmerksamkeit richten, das ist die Zerlegung der Disulfonsäuren in Schwefelsäure und Monosulfonsäuren, wenn sie für sich erhitzt werden. Von den beiden Monosulfonsäuren, die dabei auftreten können, entsteht in fast allen Fällen — nur eine Ausnahme ist bis jetzt constatirt — diejenige, von welcher man bei Darstellung der Disulfonsäure ausging. Wenigstens tritt sie in so vorwiegender Menge auf, dass höchstens noch in der Mutterlauge Spuren einer anderen sein können.

Stellt man die Gleichung für diese Zersetzung auf, so sieht man, dass noch 1 Molekül Wasser hinzutreten muss:

$$C_7H_5 . NH_2 . SO_3H . SO_3H + H_2O = C_7H_6 . NH_2 . SO_3H + H_2SO_4.$$

Sie geht auch bei Gegenwart von Wasser in viel niedrigerer Temperatur vor sich, ist dasselbe ganz ausgeschlossen, so muss man bis zum Eintreten der Schwärzung erhitzen. Das Wasser wird dann durch Zersetzung eines Theiles der Säure geliefert.

Die *o*-Toluidindisulfonsäure, aus der *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure mit ihren zwei Molekülen Krystallwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 275° im Oelbade erhitzt, war ohne wesentliche Schwärzung geschmolzen und fast vollständig in Schwefelsäure und *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure zerlegt. Dieselbe Säure, mit der gleichen Menge entwässerter Säure innig gemengt, so dass nur ein Molekül Wasser vorhanden war, schmolz zwischen 295—300° unter Schwärzung, aber auch hier war die Monosulfonsäure in beträchtlicher Menge entstanden. Die vollkommen entwässerte Säure war bei 300° nur etwas zusammengesintert und grau gefärbt; in ihrer Lösung konnte freie Schwefelsäure nur in geringer Menge und die Monosulfonsäure gar nicht nachgewiesen werden.

Die von Richter untersuchte *p*-Toluidindisulfonsäure, die aus der *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure erhalten war, zerlegte sich in diese Monosulfonsäure und Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser schon bei 140° im zugeschmolzenen Rohr, dagegen erst bei 200°, wenn sie vollkommen trocken erhitzt wurde, dann aber in 15 Minuten so vollständig, dass bei einem quantitativen Versuch 34.0 pCt. Schwefelsäure statt der berechneten 38.8 pCt. gefunden wurden.

Die von Hasse untersuchte *o*-Toluidindisulfonsäure schmolz, nachdem sie vorher vom Krystallwasser befreit worden war, bei 240° und lieferte in reichlicher Menge die *o*-Toluidin-*m*-sulfonsäure.

Von Hrn. Biel sind Versuche mit den Anilindisulfonsäuren ausgeführt worden. Die aus den drei Monosulfonsäuren des Anilins,

der Ortho-, Meta- und Para-Anilinsulfonsäure, sich bildenden Disulfonsäuren sind von Zander[1]) untersucht und wurden von ihm durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Weit leichter lassen sich die Säuren mit Hülfe des Schwefelsäurechlorhydrins erhalten, und unter der Voraussetzung, dass dabei auch dieselben Disulfonsäuren wie bei Anwendung der Schwefelsäure entstehen, muss aus der Ortho- und Parasäure dieselbe Disulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{S}O_3H . \overset{4}{S}O_3H$, sich bilden, während die Stelle der zweiten Sulfogruppe in der von der *m*-Anilinsulfosäure sich ableitenden Disulfonsäure noch unbekannt ist. Von besonderem Interesse ist nun das Verhalten der Säure $C_6H_3 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{S}O_3H . \overset{4}{S}O_3H$ beim Erhitzen auf 200°. Sie liefert, einerlei ob sie aus der Ortho- oder Para-Anilinsulfonsäure gewonnen wurde, die *p*-Anilinsulfonsäure (Sulfanilsäure), während sonst immer das Auftreten der als Ausgangsmaterial dienenden Monosulfonsäure beobachtet wurde. Es hätte also aus der aus der *o*-Anilinsulfonsäure dargestellten Disulfonsäure auch diese Orthosäure wieder entstehen müssen. Die von der *m*-Anilinsulfonsäure sich ableitende Disulfonsäure gab beim Erhitzen, der Regel entsprechend, wieder *m*-Anilinsulfonsäure.

Während schon mehrere Nitranilinsulfonsäuren untersucht worden sind, scheint eine Nitrotoluidinsulfonsäure noch unbekannt zu sein. Eine solche hat Dr. Foth aus dem Nitrotoluidin, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}H_2$ (Schmp. 77.5°) mit Schwefelsäure und Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt.

Die Nitrotoluidinsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{5}{S}O_3H$, entsteht nur in geringer Menge beim Erhitzen des Nitrotoluidins mit englischer Schwefelsäure auf 180—190°, reichlicher beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 150°, in berechneter Menge und fast vollkommen rein beim vierstündigen Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160°. Hellgelbe Nadeln, die sich am Lichte dunkler färben, kaum in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. 100 g Lösung enthielten nach 5 Tagen bei 15° 0.1603 g Säure.

Die Salze krystallisiren gut und lösen sich ziemlich schwer in Wasser.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . NH_2 . NO_2 . SO_3K, H_2O$; kleine, harte, orangerothe Nadeln.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 1.

Baryumsalz, $(C_7H_5 . NH_2 . NO_2 . SO_3)_2Ba$, $4\,H_2O$ und H_2O; aus heisser, wässeriger Lösung beim Erkalten gelblich-rothe Prismen mit $4\,H_2O$, auf Zusatz von starkem Alkohol dieselben Prismen gemengt mit rothen Warzen mit $1\,H_2O$.

Bleisalz, $(C_7H_5 . NH_2 . NO_2 . SO_3)_2Pb$, 3.5 (?) H_2O; rothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Diese Monosulfonsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin in seine Disulfonsäure überzuführen, gelang nicht. Bei den Temperaturen, bei welchen überhaupt Einwirkung stattfand, trat sogleich Verkohlung ein.

Die Diazoverbindung entsteht nur langsam beim Einleiten salpetriger Säure in Wasser oder Alkohol, in welchem die Sulfonsäure suspendirt ist, dagegen sehr leicht aus dem Kaliumsalz mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure.

Sie ist ein röthliches bis braunes Krystallpulver, unlöslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser wird Stickstoff entwickelt, aber nur $^2/_3$ von den beiden Atomen Stickstoff, welche für die Diazoverbindungen charakteristisch sind. Dieses Verhalten ist sehr auffallend und hat seinen Grund nicht etwa in einer Verunreinigung der Substanz, denn eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte die richtigen Zahlen (gefunden 17.2 pCt. Stickstoff, berechnet 17.3 pCt. Stickstoff). Auch beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung traten 2 Atome Stickstoff aus (gefunden 11.5 pCt. Stickstoff, berechnet 11.5 pCt. Stickstoff), welches Verhalten an die Hydrazinverbindungen erinnert. Die beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser entstandene Lösung hinterlässt beim Eindampfen eine braune, harzige Masse und liefert Kalium-, Baryum- und Bleisalze, die nicht in Krystallen erhalten werden konnten.

Die Diazoverbindung wird nicht beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber zersetzt, sondern erst beim Erhitzen damit im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Es entsteht

Nitrotoluolsulfonsäure, $C_7H_6 . NO_2 . SO_3H$. Sehr leicht lösliche Säure, deren Salze sich ebenfalls leicht lösen und schlecht krystallisiren.

Das Chlorür bildet dicke Prismen, die bei 50° schmelzen, das Amid lange, weisse Nadeln, die bei 133.5° schmelzen.

Toluidinsulfonsäure, $C_6H_5 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NH_2} . \overset{5}{SO_3H}$, bildet sich leicht aus der Nitrotoluolsulfonsäure mit Schwefelammonium und wurde als identisch mit der aus *o*-Toluidin und Schwefelsäure entstehenden erkannt. Es ist damit die Stelle der Sulfogruppe und also die Structur der Nitrotoluidinsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NO_2} . \overset{4}{NH_2} . \overset{5}{SO_3H}$, bestimmt.

Die Diazoverbindung der Nitrotoluidinsulfonsäure entwickelt mit einer Lösung des Natriums in absolutem Alkohol schon in der Kälte Stickgas, dabei wird aber nicht die Nitrotoluolsulfonsäure, sondern

Oxäthylnitrotoluolsulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . OC_2H_5 . SO_3H$, gebildet. Feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz, $(C_7H_5 . NO_2 . OC_2H_5 . SO_3)_2Ba$, $4H_2O$; hellgelbe, glänzende Blättchen.

Jodtoluidinsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{J} . SO_3\overset{5}{H}$, H_2O. Beim Erwärmen der Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure auf 130 bis 140° bildet sich diese Säure. Ueberschreitet man die Temperatur, so erfolgt eine tiefer gehende Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel. Nach dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, verflüchtigte sich der Röhreninhalt beim Abdampfen auf dem Wasserbade fast vollständig. Auch Natriumamalgam entzieht nicht nur das Jod, sondern wirkt auch auf die Sulfogruppe ein.

Feine, atlasglänzende Nadeln, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Das Baryumsalz krystallisirt in schönen, rhombischen, in Wasser leicht löslichen Tafeln.

Toluylendiaminsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{N}H_2 . SO_3\overset{5}{H}$. Die Nitrotoluidinsulfonsäure wird nicht von Schwefelammonium, wohl aber von Zinnchlorür reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff liefert die Lösung beim Eindampfen Krystalle der Chlorwasserstoffverbindung dieser Säure, die beim Kochen mit Wasser die freie Säure zum Theil abscheidet. Kleine, harte, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Prismen oder Rhomboëder, selbst in heissem Wasser schwer löslich.

100 g Lösung enthielten nach 3½ Tagen bei 10° 0.1054 g Säure.

Chlorwasserstoffverbindung, $C_7H_5 . SO_3H(NH_2)_2$, HCl, H_2O; hellbraune, rhombische Prismen, mit Wasser sich zersetzend.

Bromwasserstoffverbindung, $C_7H_5 . SO_3H(NH_2)_2$, HBr, H_2O; gleicht der vorigen Verbindung.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure bildet die Diaminsulfonsäure in weissen Nadeln krystallisirende Verbindungen.

Toluylendiaminsulfonsaures Kalium, $C_7H_5 . (NH_2)_2 . SO_3K$, H_2O; weisse, glänzende Prismen, sehr leicht löslich in Wasser.

Toluylendiaminsulfonsaures Baryum, $(C_7H_5 . (NH_2)_2SO_3)_2Ba$, $5.5H_2O$; weisse, glänzende Blättchen oder Tafeln.

Von Dr. Kornatzki wurde eine Untersuchung der bei Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf *m*-Nitranilin sich bildenden

Sulfonsäure angefangen und nach seinem Abgange von der Universität von Hrn. Raab fortgesetzt.

Die Nitranilinsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{6}{SO_3}H$, ist identisch mit der von Post und Hardtung[1]) aus *m*-Nitranilin mit Schwefelsäure erhaltenen. Zu ihrer Darstellung wendet man am besten schwefelsaures *m*-Nitranilin an, das mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäurechlorhydrin zuerst einige Stunden auf 120°, dann auf 160—170° erhitzt wird. Das Product enthält immer noch unverändertes Nitranilin, welches durch Behandlung der heissen Lösung mit Baryumcarbonat, Verdampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit starkem Alkohol entfernt wird. Die Nitranilinsulfonsäure bildet wasserfreie, farblose, lange, spröde Prismen oder auch glänzende Blättchen, die sich an der Luft gelb färben und sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

Kaliumsalz, $C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . SO_3K, H_2O$; hellrothe, lange, dünne, glänzende Prismen, auch gelbrothe Blättchen.

Natriumsalz, $C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . SO_3Na, 2H_2O$; kleine, gelbe Blättchen.

Baryumsalz, $(C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . SO_3)_2Ba, H_2O$; dunkelrothe Täfelchen oder längsgestreifte Prismen, schwer auflöslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz, $(C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . SO_3)_2Ca, 4H_2O$; grosse, orangefarbene Tafeln oder dicke, rothe Prismen, leicht löslich in Wasser.

Die Diazoverbindung entsteht langsam beim Einleiten salpetriger Säure in Wasser, in welchem die fein zerriebene Säure suspendirt ist, leicht aus dem Kaliumsalz mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Weisses, aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Pulver.

Von absolutem Alkohol wird sie erst beim Erhitzen unter dem Ueberdruck von einer halben Atmosphäre zersetzt. Die dabei entstehende Nitrobenzolsulfonsäure liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium *p*-Anilinsulfonsäure, woraus sich für die Nitranilinsulfonsäure die oben angeführte Structur ableitet.

Nitrobrombenzolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{Br} . \overset{3}{N}O_2 . \overset{6}{SO_3}H$, aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure erhalten, giebt ein in grossen, gelben Tafeln krystallisirendes Chlorür, das bei 75°, und ein in kleinen, weissen Tafeln krystallisirendes Amid, das bei 166° schmilzt.

Alle Versuche, das *p*-Nitranilin in eine Sulfonsäure überzuführen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 102.

schlugen fehl. Es bildeten sich dunkle, nicht krystallisirende Producte, aus denen auch keine gut charakterisirten Derivate hergestellt werden konnten.

Bei den Versuchen mit den Xylolsulfonsäuren, die vorzüglich in der Absicht unternommen wurden, die Disulfo- und Dinitro-Verbindungen derselben kennen zu lernen, konnte es nicht ausbleiben, sehr häufig auf schon bekannte Thatsachen zu stossen, da namentlich von Jacobsen und seinen Schülern zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt worden sind.

Um zu einer einheitlichen Xylolsulfonsäure zu gelangen, ist zuerst das Verhalten des reinen käuflichen Xylols (von Kahlbaum bezogen) gegen Schwefelsäure nochmals von Hrn. Biel geprüft. Es wurde das Xylol — 1000 ccm — mit Schwefelsäure (1.84 spec. Gew.) — 1000 ccm — während 40 Minuten in einem Stöpselcylinder häufig durchgeschüttelt, wobei starke Contraction stattfand, das mit einem Scheidetrichter getrennte nicht gelöste Xylol wieder mit einem ihm gleichen Volumen Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, und so fort, bis zuletzt ein in Schwefelsäure unlöslicher Rückstand blieb. Dieser Rückstand — 56 ccm — war kein Xylol mehr, denn er siedete erst in viel höherer Temperatur.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate dieser Versuche:

	Xylol		Schwefelsäure	Contraction	Ungelöstes Xylol	Schmelzpunkt
1.	1000 ccm	+	1000 ccm	auf 1920 ccm	— 400 ccm	58°
2.	400 »	+	400 »	» 790 »	— 215 »	76°
3.	215 »	+	215 »	» 410 »	— 137 »	81°
4.	137 »	+	137 »	» 258 »	— 95 »	82°
5.	95 »	+	95 »	» 187 »	— 76 »	77°
6.	76 »	+	76 »	» 148 »	— 60 »	58°
7.	60 »	+	60 »	» 120 »	— 56 »	52°

Die Lösungen des Xylols in Schwefelsäure wurden mit dem halben Volumen Wasser verdünnt, worauf sich in den vier ersten Ausschüttelungen schon nach 24 Stunden, bei den späteren erst nach einigen Tagen, in der letzten erst nach der Concentration Krystalle ausschieden. Diese Krystalle wurden mit der Wasserluftpumpe abgesogen und aus warmem Wasser umkrystallisirt, während die abgesogenen Mutterlaugen an gelinde warmen Orten der Krystallisation überlassen wurden. Von den Krystallen wurde der Schmelzpunkt bestimmt und die vereinigt, welche bei nahe liegenden Temperaturen schmolzen, und nochmals umkrystallisirt. Die beobachteten Schmelzpunkte liegen zwischen 48 und 82°, vertheilen sich aber auf die aufeinander folgenden Ausschüttelungen so ungleichmässig, dass sich daraus kein Schluss auf die Reihen-

folge, in welcher die Säuren sich bilden, ziehen lässt. In der obigen Tabelle sind in der letzten Columne die Schmelzpunkte angegeben, welche die zuerst aus der Xylolsulfonsäure nach dem Verdünnen mit $\frac{1}{2}$ Volum Wasser sich absetzenden Krystalle besassen.

In grösster Menge wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren Krystalle mit dem Schmelzpunkte 53^0 erhalten, die ein bei 32^0 schmelzendes Chlorür und bei 137^0 schmelzendes Amid lieferten, also die Säure $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$ waren[1]). Diese Säure wurde in abgekühlte Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht eingetragen, dann mit Wasser verdünnt und bei einer 40^0 nicht übersteigenden Temperatur verdunstet. Es schieden sich zuerst gelbliche, nadelförmige Krystalle ab, die aus einer Lösung in wenig Wasser nach einigen Tagen in mehrere Centimeter langen und bis 2 cm dicken, schön ausgebildeten, fast farblosen Prismen anschossen, deren Schmelzpunkt bei 132^0 lag. Wurde die Lösung der Sulfosäure über 40^0 abgedampft, so färbte sie sich braun und krystallisirte sehr schlecht.

Eine Xylidinsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{N}H_2 . \overset{4}{S}O_3H$, welche schon von Jacobsen[2]) und Harmsen[3]) dargestellt wurde, und die auch Deumelandt[4]) unter Händen gehabt zu haben scheint, ist von Dr. Sartig untersucht worden. Sie wurde durch Erhitzen des käuflichen Xylidins mit Schwefelsäure gewonnen und war, abgesehen von etwas beigemengter *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure, welche auf eine Verunreinigung des Xylidins mit *p*-Toluidin schliessen lässt, eine einheitliche Verbindung. Die Eigenschaften stimmten mit den von Jacobsen angegebenen überein, nur in dem Baryumsalz wurden 2 Moleküle Wasser gefunden, während Jacobsen nur 1 Molekül Wasser angiebt.

Die Diazoverbindung bildet sich ohne Schwierigkeit bei Behandlung des Natriumsalzes mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure und krystallisirt in fleischfarbenen, mikroskopischen, rhombischen Blättchen. Mit Bromwasserstoffsäure erwärmt liefert sie

Bromxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{Br} . \overset{4}{S}O_3H$, die in leicht löslichen, feinen Nadeln krystallisirt.

Baryumsalz, $(C_8H_8 . Br . SO_3)_2Ba, H_2O$. Blättchen, ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

Das Chlorür bildet grosse, wasserhelle Prismen; Schmelzpunkt 61^0.

Das Amid krystallisirt in farblosen Prismen; Schmelzpunkt 194^0.

---

[1]) Jacobsen, diese Berichte XI, 20.

[2]) Diese Berichte XVI, 193.

[3]) Diese Berichte XIII, 1558.

[4]) Zeitschrift für Chemie 1866, 22.

Dieselbe Bromxylolsulfonsäure erhielt Weinberg[1]) bei Bromirung der Xylolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$, und beim Lösen des Bromxylols, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{Br}$ in Schwefelsäure.

Xylenolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{O}H . \overset{4}{S}O_3H$; sie entsteht aus der Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser, und wurde nur als Syrup erhalten.

Kaliumsalz, $C_8H_8 . OH . SO_3K$; leicht lösliche, gelbe, rhombische Tafeln.

Baryumsalz, $(C_8H_8 . OH . SO_3)_2Ba, H_2O$; in Wasser und Alkohol leicht lösliche, feine Nadeln.

Bleisalz, $(C_8H_8 . OH . SO_3)_2Pb, 2H_2O$; hellgelbe, concentrisch gruppirte, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxäthylxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{O}C_2H_5 . \overset{4}{S}O_3H$. Die Diazoverbindung wird mit absolutem Alkohol unter dem Druck einer 300 mm hohen Quecksilbersäule zersetzt. Mikroskopische, farblose, rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Baryumsalz, $(C_8H_8 . OC_2H_5 . SO_3)_2Ba, 3H_2O$; weisse, mikroskopische, leicht lösliche Blättchen.

Nitroxylidinsulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . NO_2 . \overset{6}{N}H_2 . \overset{4}{S}O_3H$. Die mit Eis gekühlte Lösung der Xylidinsulfonsäure in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure wird allmälig mit 1 Molekül Salpetersäure in 4 Theilen Schwefelsäure gelöst vermischt, mit Eiswasser die Nitrosäure gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, feine, sehr voluminöse Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sehr schwer mit gelber Farbe löslich.

100 g Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 8^0 0.0818 g Säure.

Kaliumsalz, $C_8H_7 . NO_2 . NH_2 . SO_3K, 1.5H_2O$; in Wasser leicht lösliche, grosse, rhombische Tafeln.

Baryumsalz, $(C_8H_7 . NO_2 . NH_2 . SO_3)_2Ba, 1.5H_2O$; schwefelgelbe, rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Bleisalz, $(C_8H_7 . NO_2 . NH_2 . SO_3)_2Pb, H_2O$; gelbe, seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Die Diazoverbindung entsteht mit salpetriger Säure sehr langsam in farblosen, quadratischen Tafeln, mit Kaliumnitrit leicht als weisses, amorphes Pulver. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich und entwickelt beim Kochen damit sehr langsam Stickstoff, aber nur 8 pCt., während die Rechnung 10.9 pCt. verlangt. Eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab die berechnete

[1]) Diese Berichte XI, 1062.

Menge. Ein ähnliches Verhalten beobachtete Foth bei einer Diazoverbindung (siehe oben).

Nitroxylenolsulfonsäure, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.NO_2.\overset{6}{O}H.\overset{4}{S}O_3H$. Beim Kochen mit Wasser bildet die Diazoverbindung eine blutrothe Lösung, die nach beendigter Gasentwickelung braungelb ist. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure krystallisirt in gelben, sehr leicht löslichen Nadeln.

Baryumsalz, $(C_8H_7 . NO_2 . OH . SO_3)_2Ba, 3 H_2O$; leicht lösliche, braungelbe, mikroskopische Nadeln.

Bleisalz, $(C_8H_7 . NO_2 . OH . SO_3)_2Pb, 3 H_2O$; gelbbraune Blättchen, auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung niederfallend.

Bromnitroxylolsulfonsäure, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.NO_2.\overset{6}{B}r.\overset{4}{S}O_3H$. Aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Farblose, lange, rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Kaliumsalz, $C_8H_7 . NO_2 . Br . SO_3K, H_2O$; gut ausgebildete, gelbe Prismen.

Baryumsalz, $(C_8H_7 . NO_2 . Br . SO_3)_2Ba, 3.5 H_2O$; hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Oxäthylnitroxylolsulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . NO_2. \overset{6}{O}C_2H_5 . \overset{4}{S}O_3H$. Die Diazoverbindung zersetzt sich nicht mit absolutem Alkohol, selbst nicht bei 160° im zugeschmolzenen Rohr. Mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol erwärmt, bildet sich die Oxäthylverbindung.

Kaliumsalz, $C_8H_7 . NO_2 . OC_2H_5 . SO_3K . H_2O$; hellgelbe, rhombische, sternförmig vereinigte Blättchen.

Baryumsalz, $(C_8H_7 . NO_2 . OC_2H_5 . SO_3)_2Ba$, $(0.5 H_2O ?)$; farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Diamidoxylolsulfonsäure, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{6}{N}H_2.NH_2.\overset{4}{S}O_3H$. Sie entsteht bei Reduction der Nitroamidosäure mit Zinnchlorür. Rehfarbene, kurze Prismen, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Mit Säuren und Basen bildet sie Verbindungen.

Chlorwasserstoffverbindung, $C_8H_7 . SO_3H(NH_2)_2, HCl, H_2O$; farblose Prismen, an Wasser und in höherer Temperatur Salzsäure abgebend.

Kaliumsalz, $C_8H_7(NH_2)_2SO_3K, H_2O$; voluminöse, feine Prismen, die Alkohol aus concentrirter wässeriger Lösung abscheidet.

Baryumsalz, $(C_8H_7(NH_2)_2SO_3)_2Ba, 3.5 H_2O$; stark glänzende, mikroskopische Tafeln, aus wässeriger Lösung auf Zusatz von Alkohol fallend.

Bleisalz, $(C_8H_7(NH_2)_2SO_3)_2Pb$; braune Prismen.

Eine Nitroxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3H$, wurde von Harmsen[1]) bei Behandlung des Nitro-*m*-xylols mit rauchender Schwefelsäure gewonnen, dieselbe Säure erhielt van Riesen bei Nitrirung der Xylolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$. Dass die Säuren identisch sind, ist nicht zu bezweifeln, obgleich die Angaben nicht immer übereinstimmen. Harmsen's Säure krystallisirte in langen, farblosen Nadeln, die bei 122° schmolzen, van Riesen erhielt die reine Säure in oft 3—4 ccm langen, dicken, wohl ausgebildeten Säulen, die constant bei 132° schmolzen.

Kaliumsalz, $C_8H_8 . NO_2 . SO_3K$; lange, gelbliche, concentrisch vereinigte Nadeln.

Natriumsalz, $C_8H_8 . NO_2 . SO_3Na, 2 H_2O$; hellgelbe Nadeln. Harmsen fand nur 1 Molekül Wasser.

Ammoniumsalz, $C_8H_8 . NO_2 . SO_3 . NH_4$; weisse Nadeln.

Baryumsalz, $(C_8H_8 . NO_2 . SO_3)_2Ba, 3.5 H_2O$; lange, weisse Nadeln.

Calciumsalz, $(C_8H_8 . NO_2 . SO_3)_2Ca, 6 H_2O$; lange, seidenglänzende Prismen.

Bleisalz, $(C_8H_8 . NO_2 . SO_3)_2Pb, 4 H_2O$; in kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe Blättchen.

Das Chlorür schiesst in grossen, farblosen Krystallen an und schmilzt bei 98°.

Das Amid krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 179°.

Die Nitrosäure wird von Schwefelammonium auch in der Wärme nur langsam reducirt, viel schneller von Zinnchlorür. Die dabei entstehende Xylidinsulfonsäure stimmt in allen Eigenschaften vollständig mit der von Sartig untersuchten überein.

Wird die Nitrosäure mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, so wird sie in eine Azoxyloldisulfonsäure, $\begin{array}{l} C_8H_8 . SO_3 . N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_8H_8 . SO_3 . N \end{array}$, übergeführt, welche identisch mit der von Jacobsen und Ledderboge[2]) aus der Xylidinsulfonsäure mit Kaliumpermanganat dargestellten ist. Das Chlorür krystallisirt in tiefrothen, mikroskopischen Warzen, die bei 86° schmelzen, das Amid schmilzt bei 174°.

Bei der Oxydation der Nitroxylolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat entsteht

Nitrotoluylsulfonsäure, $C_7H_5NO_2 . CO_2H . SO_3H$, aber nur in sehr geringer Menge.

[1]) Diese Berichte XIII, 1558.

[2]) Diese Berichte XVI, 194.

Kaliumsalz, $C_7H_5 . NO_2 CO_2K . SO_3K, 0.5 H_2O$; feine, weisse, seidenglänzende Nadeln.

Alle Versuche, aus der Nitroxylolsulfonsäure und der Xylidinsulfonsäure eine Disulfonsäure zu bekommen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Nach Versuchen von Gronow verwandelt sich die Xylolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$ — sie war von Langfeld & Reuter, Bramow bei Rostock, bezogen — bei 14 tägigem Erhitzen mit der concentrirtesten Salpetersäure in einer Retorte in

Dinitroxylolsulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{N}O_2 . NO_2 . \overset{4}{S}O_3H, 2 H_2O$. Nach der Entfernung der Salpetersäure und Neutralisation der wässerigen Lösung des Rückstandes mit Baryumcarbonat krystallisirt beim Verdunsten zuerst das Baryumsalz der Dinitrosäure, später dasselbe gemengt mit dem Salze der Mononitrosäure heraus. Die Säure ist sehr leicht löslich und erstarrt über Schwefelsäure zu einer aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten Krystallmasse. Weniger leicht löslich ist sie in verdünnter Schwefelsäure.

Kaliumsalz, $C_8H_7 . (NO_2)_2SO_3K$; feine, weisse Prismen.

Baryumsalz, $(C_8H_7(NO_2)_2SO_3)_2Ba, 3 H_2O$; weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Bleisalz, $(C_8H_7(NO_2)_2SO_3)_2Pb, 3.5 H_2O$; gelbliche, abgestumpfte Prismen.

Das Chlorür krystallisirt aus Aether und Benzol in grossen, gut ausgebildeten Säulen von gelber Farbe; Schmelzpunkt 123°.

Das Amid besteht aus weissen, seidenglänzenden Prismen; Schmelzpunkt 193°.

Die mit Schwefelammonium aus dieser Dinitrosäure dargestellte Nitroxylidinsulfonsäure scheint mit der von Sartig untersuchten identisch zu sein.

Greifswald, 7. August 1885.

434. H. Limpricht: Ueber Hydrazinverbindungen.

(Eingegangen am 8. August.)

Die von V. Meyer und Lecco[1]) angegebene Methode der Darstellung des Phenylhydrazins liefert mit grösster Leichtigkeit auch die Hydrazine der Sulfonsäuren. In eine abgekühlte Lösung des Zinnchlorürs wird die Diazoverbindung eingetragen, sehr oft tritt dann sogleich die Ausscheidung der Hydrazinverbindung ein, ist dieses aber wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht der Fall, so wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eingedampft.

Die von Strecker und Römer[2]) und von Fischer[3]) aus der Diazoverbindung der *p*-Anilinsulfonsäure und schwefligsaurem Alkali dargestellte *p*-Hydrazinbenzolsulfonsäure lässt sich sehr rasch mit Zinnchlorür erhalten und ebenso die bisher noch nicht bekannte *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure. Beide Säuren werden jetzt untersucht.

Dr. Richter hat die *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure und die von dieser sich ableitende Disulfonsäure in die Hydrazinverbindungen übergeführt.

p-Hydrazintoluol-*m*-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{N_2}H_3 . \overset{3}{S}O_3H$. Beim Eintragen der Diazoverbindung in Zinnchlorür erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Feine, fleischfarbene Prismen, deren Kaliumsalz und Baryumsalz in sehr leicht löslichen Tafeln und Warzen krystallisiren. Mit Eisenchlorid[4]) tritt schon in der Kälte lebhafte Stickgasentwickelung ein.

p-Hydrazintoluoldisulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . N_2H_3(SO_3H)_2$. Aus concentrirter, wässriger Lösung in Warzen krystallisirend, die sich auch sehr leicht in Weingeist lösen.

Saures Baryumsalz $(C_7H_5 . N_2H_3 . SO_3H . SO_3)_2Ba, 2.5 H_2O$; die weingeistige Lösung der Säure mit Baryumacetat vermischt giebt einen Niederschlag, der aus Wasser in schwach gelblichen, aus harten Tafeln zusammengesetzten Drusen krystallisirt.

Neutrales Baryumsalz; es bildet sehr leicht lösliche, weisse Warzen.

o-Hydrazintoluol-*p*-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N_2}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$, ist von Hrn. Hiller untersucht worden. Sie scheidet sich sogleich beim Eintragen der Diazoverbindung in Zinnchlorürlösung ab. Lange,

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2976.

[2]) Diese Berichte IV, 784.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 71.

[4]) Die Stickstoffbestimmungen wurden durch Erhitzen der Hydrazinverbindungen mit verdünnter Eisenchloridlösung ausgeführt.

sternförmig gruppirte Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft etwas gelblich färben, kaum in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser löslich sind. Die Salze sind leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Kaliumsalz, $C_7H_6 . N_2H_3 . SO_3K, 2H_2O$; flache, hellrothe, zerfliessliche Prismen.

Baryumsalz $(C_7H_6 . N_2H_3 . SO_3)_2Ba$; hellgelbes, krystallinisches Pulver.

Nitrotolylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N_2}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$, ist von Dr. Foth untersucht worden. Sie scheidet sich als hellgelbes, amorphes Pulver aus der Zinnchlorürlösung ab, das aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in schwach gelb gefärbten Tafeln krystallisirt. Langes Kochen mit Wasser ist zu vermeiden, weil dann — wie bei den meisten dieser Hydrazinverbindungen — Zersetzung eintritt.

Baryumsalz, $(C_7H_5 . NO_2 . N_2H_3 . SO_3)_2Ba, 4H_2O$; lange, in kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe Prismen.

Nitrobenzolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{N_2}H_3 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{6}{S}O_3H, H_2O$; von Hrn. Raab untersucht. — Glänzende, braungelbe Nadeln, schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser auflöslich.

Kaliumsalz, $C_6H_3 . N_2H_3 . NO_2 . SO_3K, 1.5H_2O$; in heissem Wasser leicht lösliche, hellbraune Tafeln.

Baryumsalz, $(C_6H_3 . N_2H_3 . NO_2 . SO_3)_2Ba, 1.5H_2O$; in Wasser leicht lösliche, rubinrothe Prismen.

Bleisalz, $(C_6H_3 . N_2H_3 . NO_2 . SO_3)_2Pb, 4H_2O$; feine, glänzende, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln.

Diese Nitrohydrazinverbindung wird von Schwefelammonium oder Zinnchlorür in die

Amidobenzolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{N_2}H_3 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{6}{S}O_3H$,

übergeführt. Die freie Säure und die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, leichter lassen sich die Verbindungen mit Säuren in Krystallen erhalten.

Chlorwasserstoffverbindung, $C_6H_3.N_2H_3.NH_2.SO_3H, HCl$; feine, weisse oder schwach bräunlich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Wasser, durch starken Alkohol aus der Lösung zu fällen.

Schwefelsäureverbindung, $(C_6H_3.N_2H_3.NH_2.SO_3H), H_2SO_4$; Alkohol fällt sie aus der wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadeln.

Salpetersäureverbindung; schöne, glänzende Prismen.

Aus der Hydrazobenzoldisulfonsäure entsteht bei Einwirkung salpetriger Säure eine Diazoverbindung, deren Verhalten in

mehreren Punkten von dem der gewöhnlichen Diazoverbindungen abweicht, und die sich dabei so leicht zersetzt, dass ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, wie aus den Versuchen von Brunnemann[1]) und Balentine[2]) hervorgeht. Hr. Hoth hat auch aus dieser eine Hydrazinverbindung mit Zinnchlorür dargestellt. Wird die sehr fein gepulverte Hydrazosäure in Wasser suspendirt und unter starker Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet, so beginnt auch bei Anwendung kleiner Mengen die Stickgasentwickelung früher, als bis alle Hydrazosäure umgewandelt ist. Bei mehreren Versuchen hatten sich aus dem Filtrat nach 24 Stunden Krystalle abgesetzt, in der Regel lange, gelbliche Nadeln, einmal bernsteingelbe, grosse solide, rhomboëdrische Krystalle, die sich an der Luft bald braun färbten. Es wurde in diesen der Stickstoff durch Kochen mit Wasser und der Schwefel bestimmt, welche der von Balentine aufgestellten Formel, $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, 2H_2O$, nahe kamen, aber noch besser für die Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser stimmten.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, 2H_2O$	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, H_2O$	Gefunden
N	12.8	13.3	13.6 pCt.
S	14.6	15.2	15.5 »

Diese Diazoverbindung entwickelte beim Eintragen in stark gekühlte Zinnchlorürlösung allerdings ziemlich lebhaft Stickgas, aber gleichzeitig schied sich die Hydrazinverbindung als weisses Pulver ab, das aus der Lösung in heissem Wasser in kleinen, gelb gefärbten Tafeln krystallisirte. Diese sind in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer löslich und zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Hydrazinverbindungen: Sie entwickeln mit Eisenchlorid erwärmt Stickgas, scheiden aus der Fehling'schen Lösung Kupferoxydul ab, reduciren Quecksilberoxyd und ammoniakalische Silberlösung und verwandeln Sublimat in Calomel.

Der Schwefel- und Stickstoffgehalt entsprechen nur annähernd der Formel $C_6H_3 . OH . N_2H_3 . SO_3H$, welche der aus obiger Diazoverbindung sich ableitenden Hydrazinverbindung mit Wahrscheinlichkeit gegeben werden müsste.

	Berechnet	Gefunden
N	13.7	14.7 pCt.
S	15.7	16.6 »

Dass eine Hydrazinverbindung entsteht, wird durch diese Versuche bewiesen, eine Untersuchung derselben musste jedoch aufgegeben

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 348.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 351.

werden, weil ihre Darstellung in genügender Quantität zu zeitraubend gewesen wäre.

Um das Phenylhydrazin in Sulfonsäuren überzuführen, hat Hr. Biel mehrere Versuche angestellt. Beim Erhitzen von schwefelsaurem Phenylhydrazin mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160° entsteht die Phenylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_4 . N_2H_3 . SO_3H$. Die Lösung des Retorteninhalts in heissem Wasser setzt beim Erkalten Krystalle der Säure ab, die noch mit Thierkohle entfärbt werden. — Dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen des äthylschwefelsauren Phenylhydrazins auf 160°, wobei Weingeist überdestillirt. Sie krystallisirt in schwach gelb gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen und zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Hydrazinverbindungen.

Die Analyse lieferte:

	Berechnet	Gefunden
N	14.9	15.1 pCt.
S	17.0	17.2 »

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man nur einen Theil in Krystallen, das Meiste zersetzt sich und trocknet zu einer braunen, amorphen, in Wasser leicht löslichen, porösen Masse ein.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Greifswald, den 7. August 1885.

435. A. W. Hofmann: Ueber die Sulfocyanursäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DLXXXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 22. Juli.)

Der leichte Uebergang der normalen Cyansäureäther in Cyanursäureäther, welcher sich, wie O. Olshausen[1]) und ich gezeigt haben, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, hat mich schon vor einigen Jahren veranlasst, zu versuchen, ob sich nicht auch die Sulfocyansäureäther in ähnlicher Weise umzubilden vermöchten, und es ist mir in der That gelungen, den Sulfocyansäuremethyläther durch mehrstündiges Erhitzen auf 180—185° in einen Sulfocyanursäuremethyläther überzuführen.[2])

[1]) Olshausen und Hofmann, diese Berichte III, 269.

[2]) Hofmann, diese Berichte XIII, 1349.

Das gleichzeitige Auftreten von erheblichen Mengen von Methylsenföl in dieser Reaction liess es zunächst zweifelhaft erscheinen, ob der entstandene Aether die dem Würtz'schen Isocyanursäuremethyläther oder aber dem von Olshausen und mir [1]) beschriebenen normalen Cyanursäuremethyläther entsprechende Schwefelverbindung sei. Der Versuch ergab aber alsbald unzweideutig, dass hier der geschwefelte normale, nicht der Isocyanursäureäther vorlag, denn die Einwirkung von Wasser (Salzsäure) bei erhöhter Temperatur lieferte keine Spur von Methylamin und Sulfokohlenoxyd (oder dessen Zersetzungsproducte Schwefelwasserstoff und Kohlensäure), sondern unter stürmischer Entwickelung von Methylmercaptan die gewöhnliche Cyanursäure. Mit dieser Auffassung des neuen Aethers war begreiflich auch der Gedanke gegeben, die bisher unbekannt gebliebene geschwefelte Cyanursäure zu gewinnen.

Was nun zunächst die Darstellung des Sulfocyansäuremethyläthers anlangt, so kann ich im Allgemeinen auf das bereits früher Mitgetheilte verweisen, darf jedoch eine eigenthümliche, bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtung nicht unerwähnt lassen. Um durch Mangel an Material nicht im Laufe der Arbeit gestört zu werden, hatte ich Hrn. Dr. Bannow gebeten, mir eine grössere Menge Methylsulfocyanat darstellen zu lassen. Das mir schon nach kurzer Frist übersendete Präparat siedete constant bei 132° und erwies sich von der vorzüglichen Reinheit, welche die aus den Kahlbaum'schen Werkstätten hervorgehenden Substanzen auszuzeichnen pflegt. Aber dieses reine Schwefelcyanmethyl liess sich zu meinem grossen Erstaunen nicht in die polymere Sulfocyanursäureverbindung überführen. Indem man genau das früher beobachtete Verfahren und zumal die angegebenen Temperaturgrenzen einhielt, ja selbst als man stärker erhitzte, konnten höchstens Spuren der früher so leicht darstellbaren Materie gewonnen werden. Das Schwefelcyanmethyl hatte sich allerdings verändert; es war zum grossen Theil in Methylsenföl übergegangen, welches sich in der That nach ein- oder zweimaliger Rectification in Krystallen aus der Flüssigkeit ausschied, so dass dieser Process vielleicht für die Gewinnung von Methylsenföl verwerthbar ist. Das reine Schwefelcyanmethyl polymerisirt sich also nicht; es erlangt aber diese Fähigkeit augenblicklich, wenn man beim Beschicken der Digestionsröhren dem Aether einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zufügt. Offenbar hatte man bei den früheren Versuchen einen nicht ganz reinen Aether verwendet.

Zur Reinigung wurde das rohe Digestionsproduct zunächst wie früher nach dem Auswaschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt. Später fand man es zweckmässiger, das ausgewaschene und getrocknete

[1]) A. a. O.

Rohproduct alsbald im luftverdünnten Raume zu destilliren. Das Destillat, mit Alkohol gewaschen, ist für die meisten Zwecke rein genug. Auf diese Weise wurden bis zu 50 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. In ganz besonders reinen und schönen Krystallen gewinnt man die Verbindung, wenn man sie mit Alkohol im Einschlussrohr auf 120° erhitzt und das Rohr langsam erkalten lässt.

Die Eigenschaften des sulfocyanursauren Methyläthers anlangend will ich noch bemerken, dass er sich ohne Veränderung mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzen lässt; bei 220° tritt ein schwacher Mercaptangeruch auf. Mit concentrirter Salzsäure spaltet er sich schon bei 100° vollständig in Methylmercaptan und Cyanursäure.

Concentrirte Salpetersäure zerlegt den Aether vollständig; unter Abscheidung von Cyansäure bildet sich dieselbe Methylsulfonsäure, welche J. S. Muspratt[1]) durch Behandlung von Sulfocyanmethyl mit Oxydationsmitteln erhalten hat. Das aus so gewonnener Säure dargestellte Baryumsalz gab bei der Analyse 41.58 pCt. Baryum; der Formel

$$(CH_3 SO_3)_2 Ba$$

entsprechen 41.89 pCt.

Nach den im Vorstehenden verzeichneten neuen Erfahrungen über die Polymerisation des Methylsulfocyanats hat man natürlich auch versucht, die entsprechende Aethyl- und Amylverbindung in ähnlicher Weise umzubilden. Beide liefern in der That in Gegenwart minimaler Mengen von Säure bei einer Temperatur von 190° die polymeren Aether. Dieselben sind hochsiedende Flüssigkeiten, welche aber nur in geringer Quantität entstehen. Die Versuche wurden nicht in hinreichendem Maassstabe angestellt, um die gebildeten Producte im reinen Zustande zu gewinnen. Dass hier aber in der That sulfocyanursaure Aether entstanden waren, ergab sich unzweideutig, als man diese Flüssigkeiten, mit Salzsäure eingeschlossen, auf 180° erhitzte; unter Abspaltung von Cyanursäure wurden Aethyl- und Amylmercaptan in Freiheit gesetzt. Der Sulfocyansäuremethyläther wird unter diesen Umständen in Methylmercaptan, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt[2]).

Darstellung der Sulfocyanursäure.

Um die Sulfocyanursäure aus dem Methyläther abzuscheiden, wurde derselbe mit Natriumsulfid gemischt und in geschlossenen Röhren drei bis vier Stunden lang einer Temperatur von etwa 250° ausgesetzt. Das zu diesem Versuche verwendete Natriumsulfid war zum Theil durch Eindampfen einer Mischung von 1 Volum

[1]) Muspratt, Lieb. Ann. LXV, 259.

[2]) Vgl. auch Hofmann, diese Berichte I, 180.

Natronlauge mit 1 Volum derselben Lauge, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, zum Theil durch Erhitzen von Natriumhydroxyd in einem Strom von Schwefelwasserstoff dargestellt worden. Da sich das nach beiden Verfahren erzeugte Product gleich brauchbar erwiesen hat, so ist in späteren Darstellungen stets das nach dem ersten Verfahren erhaltene Präparat zur Anwendung gekommen. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Sulfid muss, da es äusserst hygroskopisch ist, schnell gepulvert und in geschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Nach der Gleichung

$$\left[C\begin{matrix} \diagup SCH_3 \\ \diagdown N \end{matrix}\right]_3 + 3\,Na_2S = \left[C\begin{matrix} \diagup SNa \\ \diagdown N \end{matrix}\right]_3 + 3\,NaSCH_3$$

sollte man auf 10 Gew.-Thle. Aether etwa 11 Gew.-Thle. Natriumsulfid in Anwendung bringen; da letzteres aber stets durch die Einwirkung der Luft beim Eindampfen schon theilweise oxydirt ist, so hat man bei Ausführung des Versuches auf 10 g Aether gewöhnlich 15 g Natriumsulfid einwirken lassen. Der Inhalt der Röhren ist scheinbar unverändert, beim Oeffnen derselben wird aber alsbald der Geruch nach Methylmercaptan bemerklich; auch giebt sich die Umbildung durch das Verhalten des Productes zum Wasser zu erkennen, in welchem es bei gut geleiteter Operation nahezu vollständig löslich ist. Hat man nicht lange genug oder nicht hoch genug erhitzt, so können bei der Behandlung mit Wasser erhebliche Mengen unangegriffenen Aethers zurückbleiben. Versetzt man die filtrirte Lösung, welche gewöhnlich eine grünliche Färbung hat, mit einem Ueberschusse von Salzsäure, so entwickeln sich Ströme von Methylmercaptan und Schwefelwasserstoff (letzterer von dem überschüssigen Natriumsulfid herrührend), während sich die Sulfocyanursäure als gelb gefärbtes, kaum krystallinisches Pulver niederschlägt.

Fügt man aber zu der nicht allzuverdünnten Lösung die Salzsäure in kleinen Mengen hinzu, bis die ursprünglich stark alkalische Reaction nahezu verschwunden ist, so entweicht auch jetzt Methylmercaptan, aber die Flüssigkeit erfüllt sich mit einer Masse schwach gelbgefärbter Krystallnadeln, welche durch Abpressen und mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Alkohol, in dem sie etwas schwieriger löslich sind, rein erhalten werden können.

Primäres Natriumsalz der Sulfocyanursäure. Es wird auf dem angegebenen Wege in grossen, oft wohlausgebildeten, starkglänzenden Krystallen erhalten. Der Formel

$$(C\equiv N)_3 \begin{matrix} SNa \\ (SH)_2 \end{matrix} = C_3H_2NaN_3S_3$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch					
C_3	36	18.09	18.46	—	—	—	—	—
H_2	2	1.01	1.20	—	—	—	—	—
Na	23	11.56	—	11.62	11.20	11.21	—	—
N_3	42	21.10	—	—	—	—	—	—
S_3	96	48.24	—	—	—	—	—	48.40
	199	100.00						

Das sulfocyanursaure Natrium ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich; die Lösung hat eine schwach alkalische Reaction und einen intensiv bitteren Geschmack; in Alkohol ist es etwas weniger, aber doch noch immer löslich genug; Aether löst es nicht auf. Es ist begreiflich versucht worden, ob die Sulfocyanursäure im Stande sei, ähnlich wie die Cyanursäure[1]), ein schwerlösliches tertiäres Natriumsalz zu bilden. Ein solches Salz ist indessen nicht erhalten worden.

Das trockne sulfocyanursaure Natrium ist in hohem Grade hygroskopisch, eine Eigenschaft, welche die Analyse sehr erschwert. Für letztere ist es bei 140^0 getrocknet worden. Die Bestimmung des Schwefels anlangend verdient bemerkt zu werden, dass sie sich nur sehr schwierig durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Salpeter, selbst bei Anwendung des von H. Schiff vorgeschlagenen, im Uebrigen so zweckmässigen umgestülpten Tiegels ausführen lässt. Bei einer Reihe von Versuchen wurden erhebliche Verluste erlitten, welche sich erst bei der Analyse nach dem Carius-schen Verfahren vollständig vermeiden liessen. Bei Anwendung dieses Verfahrens werden stets erhebliche Mengen von Cyanursäure gebildet, ein Beweis, wie ausserordentlieh stabil diese Säure ist.

Man kann das Natriumsalz natürlich auch aus der freien Säure darstellen, welche man durch vollständiges Ausfällen der Lösung des Rohproductes mit Salzsäure gewonnen hat. Man muss in diesem Falle Sorge tragen, etwas weniger Natronlauge zu nehmen als zur vollständigen Lösung der Säure bei der Siedetemperatur erforderlich ist.

Nachdem durch Analyse des charakteristischen Natriumsalzes die Natur der Sulfocyanursäure festgestellt worden war, ist man bestrebt gewesen, die Darstellung dieser Verbindung zu vereinfachen.

Zunächst hat man versucht, die Umsetzung des polymeren Aethers, statt auf trocknem Wege bei hoher Temperatur, in siedender, alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen. Der Geruch nach Mercaptan liess in diesem Falle unzweifelhaft eine Reaction erkennen, aber sie erfolgte nur äusserst langsam, und man überzeugte sich bald, dass auf diesem Wege ein Vortheil nicht erzielt wird.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte III, 769.

Aussichtsvoller erschien der Gedanke, die Anwendung des Cyanursäuremethyläthers gänzlich zu umgehen. Wenn man sich daran erinnert, dass das Cyanurchlorid mit den Elementen des Wassers leicht in Salzsäure und Cyanursäure übergeht, so liess sich mit einiger Sicherheit erwarten, dass die Sulfocyanursäure auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid auf Cyanurchlorid zu gewinnen sein werde.

$$\left[\mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{Cl}\\ \diagdown\mathrm{N}\end{array}\right]_3 + 3\,\mathrm{Na_2S} = \left[\mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{SNa}\\ \diagdown\mathrm{N}\end{array}\right]_3 + 3\,\mathrm{NaCl}.$$

Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt. Verreibt man beide Substanzen mit einander, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Wechselwirkung. Gelindes Erwärmen über einem Brenner vollendet die Reaction. Löst man das Product in Wasser, so krystallisirt auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure das oben beschriebene Natriumsalz aus. Durch einen Ueberschuss von Säure fällt Sulfocyanursäure, welche sich durch Auflösen in Natronlauge wieder in das Salz zurück verwandelt. Obwohl die vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften der auf beiden Wegen gewonnenen Substanzen keinen Zweifel darüber aufkommen lassen konnte, dass man die Sulfocyanursäure auch aus Cyanurchlorid gewinnen könne, so ist doch auch das mit Hülfe des letzteren dargestellte Natriumsalz analysirt worden. Zwei Versuche gaben 11.49 und 11.58 pCt. Natrium. Das primäre sulfocyanursaure Natrium enthält, wie bereits oben bemerkt wurde, 11.56 pCt. Die Reaction zwischen Cyanurchlorid und Natriumsulfid geht sehr leicht von Statten, auch ist die Ausbeute eine recht erhebliche. Bedenkt man aber, dass die Darstellung des Cyanurchlorids keineswegs eine leichte, jedenfalls aber eine zeitraubende ist, so muss es dahingestellt bleiben, ob sich die Sulfocyanursäure aus demselben ebenso vortheilhaft, wie aus dem Methyläther gewinnen lässt.

Es sind begreiflich noch andere Wege eingeschlagen worden, um zur Sulfocyanursäure zu gelangen; sie haben aber nicht zum Ziele geführt. Um späteren Bearbeitern dieser Säure Zeit und Mühe zu ersparen, mag dieser vergeblichen Anläufe hier kurz gedacht werden.

Versuche, Kaliumsulfocyanat für sich oder unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bei wechselnden, bis über 200° steigenden Temperaturen zu polymerisiren, sind ohne Erfolg geblieben.

Ebenso ist auch die Hoffnung, durch starkes Erhitzen einer Mischung von Kaliumsulfocyanat mit primärem Kaliumsulfat nach der Gleichung

$$3(\mathrm{C}\equiv\mathrm{NSK}) + 2\,\mathrm{KHSO_4} = (\mathrm{C}\equiv\mathrm{N})_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{SK}}{(\mathrm{SH})_2} + 2\,\mathrm{K_2SO_4}$$

Sulfocyanursäure zu erhalten, nicht in Erfüllung gegangen. Bekanntlich

entsteht primäres Kaliumcyanurat, wenn Kaliumcyanat mit nascenter Cyansäure zusammentrifft.

Durch Zusammenschmelzen von Persulfocyansäure mit Cyankalium nach der Gleichung:

$$C_2N_2H_2S_3 + KCN = (C\equiv N)_3 \begin{matrix} SK \\ (SH)_2 \end{matrix}$$

hat man vergeblich versucht, Sulfocyanursäure zu gewinnen.

Auch Cyanursäure, mit Kaliumsulfid auf 200° erhitzt, liefert keine Sulfocyanursäure.

Der Gedanke, die Sulfocyanursänre durch die Einwirkung von Salzsäure auf den Sulfoharnstoff zu gewinnen, liegt, Angesichts der leichten Darstellung der Cyanursäure aus dem Harnstoff *par excellence,* so nahe, dass dieser Versuch gewiss schon von Vielen angestellt worden ist. Ich habe mich gleichwohl nicht abhalten lassen, diese Reaction nochmals zu studiren. Beim Erhitzen von Sulfoharnstoff in einem Strome trockener Chlorwasserstoffsäure wird keine Sulfocyanursäure geblldet. Es entsteht Salmiak und Sulfocyansäure, welche sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung weiter zersetzt.

Schliesslich mag noch eines vergeblichen Versuches gedacht werden, die Sulfocyanursäure aus dem Xanthogenamid zu gewinnen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Aethylsulfocyanat in Alkohol hat Pinner[1]) vor einiger Zeit eine auch früher schon von Salomon[2]) auf anderem Wege gewonnene Substanz erhalten, welche er mit dem Namen Isothiurethan bezeichnete. Beim Erhitzen auf 150° zerfällt das Isothiurethan

$$CO \begin{matrix} \langle NH_2 \\ \langle SC_2H_5 \end{matrix}$$

geradezu in Mercaptan und Cyanursäure. Es schien von Interesse, das Xanthogenamid

$$CS \begin{matrix} \langle NH_2 \\ \langle OC_2H_5 \end{matrix}$$

welches sich von der eben genannten Verbindung nur dadurch unterscheidet, dass Schwefel und Sauerstoff die Plätze gewechselt haben, in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Das Xanthogenamid hätte sich in Alkohol und Sulfocyanursäure spalten können. Allerdings liegen bereits sehr eingehende Untersuchungen von Debus[3]) über die Umwandlungen des Xanthogenamids vor, nach denen sich auch dieser Körper in Cyanursäure und Mercaptan zersetzt. Ich habe diese Versuche gleichwohl noch einmal wiederholt, und namentlich die Einwirkung der Wärme in geschlossenen Apparaten, sowie der Salzsäure

---

[1]) Pinner, diese Berichte XIV, 1082.

[2]) Salomon, J. p. Chem. [2] VII, 252.

[3]) Debus, Lieb. Ann. LXXII, 18.

auf das Xanthogenamid studirt. Es sind aber genau dieselben Ergebnisse beobachtet worden, welche Debus beschrieben hat. Sulfocyanursäure konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Sulfocyanursäure. Sie wird, wie ich bereits oben bemerkt habe, auf Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure zu der Lösung des Rohproductes der Einwirkung von Natriumsulfid auf den Methyläther niedergeschlagen. So gewonnen ist sie nicht rein; die kaum krystallinische Säure enthält stets freien Schwefel, wahrscheinlich aus dem dem Natriumsulfid beigemengten unterschwefligsauren Natrium stammend. Seine Gegenwart giebt sich alsbald dadurch zu erkennen, dass sich die Säure nicht vollständig in Ammoniak löst. Rein wird sie gewonnen, wenn man eine siedende verdünnte Lösung des umkrystallisirten Natriumsalzes mit siedender verdünnter Salzsäure zerlegt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der aus nadelförmigen Krystallen besteht und beim Reiben auffallend elektrisch wird. Die reine Säure lässt sich auch durch Auflösen der Rohsäure in Ammoniak, Trennung des ungelöst bleibenden Schwefels und Fällung mit Chlorwasserstoffsäure erhalten. Die Operation muss aber mehrfach wiederholt werden, ehe man eine in Ammoniak ohne Trübung lösliche Säure erhält.

Die Sulfocyanursäure ist kaum löslich selbst in siedendem Wasser, aber doch noch ausreichend, um demselben eine deutlich saure Reaction zu ertheilen. In Alkohol, Aether, Benzol und selbst Nitrobenzol ist sie ebenfalls nahezu unlöslich. Versuche, sie unter Druck bei 100° in Alkohol zu lösen, um bei langsamem Erkalten etwas ausgebildetere Krystalle zu erhalten, haben keinen Erfolg erzielt. Die Sulfocyanursäure kann einer Temperatur von 200° ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt sie, den Traditionen der Cyanursäure entsprechend, den Dampf der Sulfocyansäure, wie man leicht durch die Röthung eines mit Eisenchlorid getränkten Papierstreifens erkennt; die grössere Menge Sulfocyanursäure wird aber dabei unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff verkohlt. Die Sulfocyanursäure wird weder für sich noch in der wässerigen Lösung von Eisenchlorid geröthet. Mit Wasser und selbst mit verdünnter Salzsäure unter Druck auf 100° erhitzt, wird die Sulfocyanursäure nur wenig angegriffen; bei 200° wird sie von Salzsäure vollständig in Cyanursäure und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Sulfocyanursäure entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Natriumsalz. Die Formel

$$\left[C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown N\end{matrix}\right]_3 = C_3H_3N_3S_3$$

erheischt:

	Theorie		Versuch			
C_3	36	20.34	21.61	20.81	—	—
H_3	3	1.70	1.83	2.00	—	—
N_3	42	23.73	—	—	23.61	—
S_3	96	54.23	—	—	—	53.99
	177	100.00				

Bei der ersten Kohlenstoffbestimmung wurde mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat, bei der zweiten ausschliesslich mit Bleichromat verbrannt; trotzdem ist der Kohlenstoff, wie dies bei einer so schwefelhaltigen Substanz nicht auffallen kann, immer noch zu hoch gefunden worden.

Die Sulfocyanursäure ist eine kräftige Säure, welche schon in der Kälte die Kohlensäure aus dem Natriumcarbonat austreibt. Sie bildet eine Reihe wohlcharakterisirter Salze, von denen jedoch nur noch das Baryum- und das Silbersalz genauer untersucht worden sind.

Primäres sulfocyanursaures Baryum. Dieses schöne Salz wird leicht erhalten, wenn man die Säure mit siedender Barytlösung behandelt und einen Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet. Beim Erkalten der filtrirten Lösung, welche schwach alkalisch geblieben ist, scheiden sich grosse, sehr wohl ausgebildete Prismen aus, welche in auffallender Weise das Licht brechen. Das Salz ist nur mässig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das sulfocyanursaure Baryum krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche dem Salze *in vacuo* über Schwefelsäure verbleiben. Da das Wasser, auch bei höherer Temperatur, weit über 200°, in der That selbst bei Temperaturen, bei welchen schon eine leichte Zersetzung eintritt, nicht vollständig entweicht, so ist das *vacuum*trockene Salz analysirt worden.

Der Formel

$$[(C\equiv N)_3]_2 \begin{matrix} S_2Ba \\ (SH)_4 \end{matrix} + 2H_2O = C_6H_8BaN_6S_6O_2$$

gehören folgende Werthe an:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.
C_6	72	13.71	13.88	—	—	—
H_8	8	1.52	1.66	—	—	—
Ba	137	26.10	—	25.82	25.70	—
N_6	84	16.00	—	—	—	—
S_6	192	36.57	—	—	—	36.38
O_2	32	6.10	—	—	—	—
	525	100.00.				

Das Salz entspricht in seiner Zusammensetzung genau dem von Wöhler[1]) analysirten primären Baryumcyanurat mit 2 Mol. Wasser, welche erst bei 280° entweichen.

Bisweilen setzten sich aus der Lösung, aus welcher der Ueberschuss von Baryt noch nicht durch Kohlensäure entfernt war, grosse, dicke, gelbe Krystalle ab, welche aber nicht willkürlich erzeugt werden konnten. Vielleicht entsprechen sie dem secundären Baryumcyanurat mit 3 Mol. Wasser, welches ebenfalls von Wöhler[2]) erforscht worden ist.

Versuche, das Baryumsalz direct aus dem Methyläther durch Einwirkung von (käuflichem) Baryumsulfid bei 280° zu erhalten, haben keinen Erfolg gehabt.

Sulfocyanursaures Silber. Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes, welche ausgesprochen alkalisch reagirt, mit neutralem Silbernitrat, so entsteht ein canariengelber, amorpher Niederschlag, indem die Flüssigkeit gleichzeitig eine entschieden saure Reaction annimmt. Der Niederschlag muss daher entweder ein secundäres oder ein tertiäres Salz sein. Zuerst an der Luft, dann bei 100° getrocknet, war der Niederschlag, offenbar in Folge beginnender Zersetzung, missfarbig geworden, daher denn auch bei der Analyse keine übereinstimmenden Zahlen erhalten wurden. Wahrscheinlich liegt hier ein secundäres Salz

$$(C \equiv N)_3 \begin{matrix} (S\,Ag)_2 \\ S\,H \end{matrix}$$

vor, welches 55.24 pCt. Silber verlangt; gefunden wurden 56.65, 57.6 und 58.41 pCt. Das tertiäre Salz enthält 63.86 pCt. Silber.

Fällt man die Lösung des Natriumsalzes mit ammoniakalischer Silberlösung, so entsteht gleichfalls ein gelber Niederschlag, welcher aber schon bei gewöhnlicher Temperatur bald dunkelt und sich beim Kochen schnell schwärzt.

Sulfocyanursaures Blei. Es gleicht dem Silbersalze. Beim Vermischen einer Lösung des alkalischen Natriumsalzes mit neutralem Bleiacetat wird die Flüssigkeit ebenfalls entschieden sauer. Wahrscheinlich hat man es daher auch hier entweder mit einem secundären oder tertiären Salze zu thun.

Sulfocyansaures Kupfer fällt als grünlich-brauner, amorpher Niederschlag beim Vermischen des Natriumsalzes mit Kupfersulfat. Der Niederschlag ist unlöslich in Ammoniak; es wurde vergeblich versucht, eine dem von Wöhler[3]) beschriebenen, für die Cyanursäure so charakteristischen violetten Kupferammoniumsalz analoge Verbindung darzustellen.

[1]) Wöhler, Lieb. Ann. LXII, 252.

[2]) A. a. O.

[3]) A. a. O.

Von den übrigen Salzen der Sulfocyanursäure sei bemerkt, dass das *Kalium-* und *Lithiumsalz*, erhalten durch Auflösen überschüssiger Säure in Kalilauge und Lithiumcarbonat, leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze sind. Das *Calcium-*, das *Strontium-* und das *Magnesiumsalz*, durch Behandlung der Säure mit den Hydraten der genannten Metalle dargestellt, sind lösliche, krystallisirende Verbindungen.

Das Calciumsalz ist von den dreien am wenigsten löslich, aber immer noch viel löslicher als das Baryumsalz; es löst sich auch in Alkohol. Beim langsamen Erkalten einer concentrirten Lösung schiessen wohl ausgebildete, rhombische Tafeln an, die sich zu eigenthümlichen, höchst mannichfaltigen, an maurische Ornamente erinnernden Gruppen vereinigen, wie ich sie bei keinem anderen Salze beobachtet habe. Das Strontiumsalz bildet kleine, rhombische Prismen, sehr löslich in Wasser, auch in Alkohol. Das Magnesiumsalz, ausserordentlich löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, wird in nadelförmigen Krystallen erhalten.

Schön krystallisirte Salze entstehen aus dem Natriumsalz durch Zinnchlorid, Eisenchlorid, Manganchlorür, Zinksulfat und Cobaltnitrat.

Das *Zinnsalz* stellt feine, weisse Nadeln, das *Eisensalz* feine, zu Gruppen aggregirte, gelbe Nadeln, das *Mangansalz* dünne, nahezu farblose Krystallblätter, das *Zinksalz* weisse, das *Kobaltsalz* endlich schwach röthlich gefärbte, gruppenförmig vereinigte Tafeln dar.

Das *Wismuthsalz* ist ein gelber, das *Nickelsalz* ein grünlicher, amorpher Niederschlag; *Platin-* und *Goldsalz* stellen rothbraune, amorphe Niederschläge dar.

Hier ist endlich der Ort, auch der Aether der Sulfocyanursäure nochmals zu gedenken. Im Vorhergehenden (S. 2198) wurde bereits erwähnt, dass, ebenso wie der Methyläther, welcher Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit gewesen ist, auch der Aethyl- und Amyläther aus den entsprechenden Sulfocyansäureäthern erhalten werden können. Dieselben lassen sich auch aus dem Natriumsulfocyanurat gewinnen.

Versetzt man eine Lösung dieses Salzes in Alkohol mit etwas Natronlauge und dann mit Jodmethyl, so scheidet sich nach längerem Stehen schon in der Kälte, fast augenblicklich beim Erwärmen der vielbesprochene Methyläther in kleinen Nadeln von dem oft bestimmten Schmelzpunkte 189° aus. Werden bei diesem Versuche statt des Jodmethyls die Jodverbindungen des Aethyls und Amyls in Anwendung gebracht, so entstehen, obwohl viel schwieriger, die bereits früher erwähnten Aethyl- und Amylverbindungen.

Noch bequemer erhält man die Sulfocyanursäureäther, wenn man Cyanurchlorid auf die Natriummercaptide der verschiedenen Alkohole und Phenole einwirken lässt. Der Versuch wurde mit den Natriumsalzen der Methyl-, Aethyl- und Amylmercaptane, sowie mit dem Phenylmercaptan in alkoholischer Lösung angestellt. In allen diesen

Fällen entstehen die zugehörigen Sulfocyanurate, welche indessen nicht weiter untersucht worden sind. Auf das vor einiger Zeit von mir beschriebene Amidophenylmercaptan [1]) wirkt das Cyanurchlorid direct ein, hier werden jedoch die Verhältnisse durch die Gegenwart der Amidogruppe complicirt, so dass die schön krystallisirte Verbindung, welche in dieser Reaction entsteht, besser einer anderen demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über die Einwirkung von Aminen auf den Sulfocyanursäuremethylaether und das Cyanurchlorid eingefügt wird.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir ebenso Bedürfniss wie Pflicht, Hrn. Dr. Otto Borgmann für die thatkräftige und verständnissvolle Hülfe zu danken, welche er mir bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche geleistet hat.

---

436. O. Gubbe: Ueber das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers.

(Eingegangen am 9. August.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.]

Die specifische Rotation des Invertzuckers in wässerigen Lösungen wird, wie die aller optisch activen Substanzen abhängig sein:

1) Von dem Wassergehalt der Lösung.
2) Von der Temperatur.

Hierzu kann aber noch ein dritter Einfluss hinzutreten, nämlich derjenige der Säure, welche gedient hatte, um die Invertzuckerlösung aus Rohrzucker herzustellen und noch in der Flüssigkeit befindlich ist. Reiner zur Abwägung geeigneter Invertzucker lässt sich nicht beschaffen; ebenso hält es schwer, aus der invertirten Rohrzuckerlösung die Säure quantitativ, sowie ohne Aenderung der Invertzuckermenge, zu entfernen, und man ist daher stets auf die Anwendung säurehaltiger Flüssigkeiten angewiesen.

Versuche über die Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Invertzuckers mit der Concentration der Lösungen sind bisher nicht angestellt worden. Dagegen liegen Angaben vor über den Einfluss der Temperatur, welcher sich, wie schon Mitscherlich im Jahre 1842

[1]) Hofmann, diese Berichte XIII, 1223.

bemerkt hatte, in dem Sinne äussert, dass Erwärmung eine erhebliche Abnahme des Rotationsvermögens hervorbringt. Clerget[1]) und später Tuchschmid[2]) haben diese Verminderung bestimmt, aber nur unter Anwendung einer einzigen Flüssigkeit nämlich derjenigen, welche durch Inversion einer Lösung von 16.35 g Rohrzucker zu 100 ccm mit 10 ccm concentrirter Salzsäure entsteht. Aus den Beobachtungen von Tuchschmid ergiebt sich, dass eine solche Lösung — dieselbe enthält 17.21 g Invertzucker in 100 ccm — bei 0^0 die specifische Drehung $(\alpha)_D = -27.9$ besitzt, und dass diese mit steigender Temperatur nach der Formel:

$$(\alpha)_D^t = -(27.9 - 0.32\,t$$

abnimmt. — Hiernach muss bei $t = 87.2^0$ die Linksdrehung Null werden, und bei weiterer Erhöhung der Temperatur in Rechtsdrehung übergehen, was auch durch die Erfahrung bestätigt worden ist.[3]) — Wieweit die obige Formel auch für Lösungen anderer Concentration noch Anwendung finden kann, ist bis jetzt nicht geprüft worden.

Der Zweck meiner Untersuchungen war demnach die Bestimmung der Abhängigkeit der specifischen Rotation des Invertzuckers:

1) von dem Säuregehalt der Lösungen,
2) von der Concentration,
3) von der Temperatur.

Zu den Polarisationen stand mir ein, in der Werkstätte von Schmidt & Hänsch angefertigter Laurent'scher Halbschattenapparat zu Gebote, dessen Construction im Wesentlichen mit dem von Landolt (Zeitschr. f. Instrumentenkunde Jahrg. 1883, S. 121) beschriebenen übereinstimmt. Die optischen Theile des für Röhren von 1 Meter Länge eingerichteten Instrumentes sind zum Zwecke unveränderlicher Orientirung in die erhöhten Enden eines grossen Marmorblockes eingelassen. Das doppelte auf Schienen gleitende Röhrenlager des Apparates gestattet es, abwechselnd das mit Flüssigkeit gefüllte Rohr, und ein leeres, zur Einstellung des Nullpunktes, zwischen die optischen Theile zu schalten. Der Theilkreis des Apparates lässt 1 Minute ablesen.

Die Natriumlampe, welche als Lichtquelle diente, ist ebenfalls von Landolt[4]) beschrieben worden.

Die Polarisationsröhren waren mit einem Blechmantel umgeben, durch den aus einem grossen Reservoir Wasser von constanter Temperatur abfloss. Für die Mehrzahl der Versuche diente ein inwendig

---

[1]) Clerget, Ann. chim. phys. (3). 26, 201.
[2]) Tuchschmid, Journ. f. prakt. Chem. (2). 2, 245.
[3]) Landolt, Diese Berichte XIII (1880), 2334.
[4]) Landolt, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1884, S. 390.

vergoldetes Messingrohr von 4.404 dm Länge (bei 20° C.). Dasselbe war in der Mitte mit einem offenen seitlichen Ansatzrohr versehen, welches der Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung freie Ausdehnung gewährte, und zugleich ein Thermometer in die Zuckerlösung selbst einzuführen gestattete. Letzteres, ein calibrirtes Normalthermometer, an welchem Zehntelgrade abgelesen werden konnten, wurde vor und nach der Polarisation in die Lösung gesenkt, und als Beobachtungstemperatur das Mittel beider Ablesungen genommen. Von 30° ab, ist für den herausragenden Faden die Correction berechnet worden.

Der Zucker, welcher für die Versuche verwendet worden ist, war zuvor aus der Lösung in der Hälfte seines Gewichts Wasser mit starkem Alkohol gefällt und ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden; er besass in 10procentiger Lösung bei 20° C. ein Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = 66.5$.

Die Lösungen wurden in Kölbchen von 100 bis 200 ccm Inhalt bereitet. Die Berechnung ihres Procentgehaltes geschah unter der Voraussetzung, dass das Rohrzuckermolekül bei der Inversion unter Aufnahme eines Moleküls Wasser zerfalle, dass demgemäss aus 19 Theilen Rohrzucker 20 Theile Invertzucker entstehen.

Die specifischen Gewichte der Lösungen sind in enghalsigen Pyknometerfläschchen bestimmt, sämmtliche Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt worden.

Gleich bei Beginn der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass vollkommen invertirte Lösungen noch eine allmälige Zunahme in ihren Ablenkungen zeigten, wenn die Inversion bei grösserer Concentration vollzogen und die Lösungen zur Polarisation verdünnt worden waren.

In ein 100 ccm Kölbchen wurden in einem Falle 9.5 g Rohrzucker, entsprechend 10 g Invertzucker gebracht und dazu 3 ccm Wasser und 2 ccm 5procentiger Oxalsäure gegeben, sodass die invertirte Lösung etwa 69 pCt. Invertzucker und auf 100 Theile desselben 1 Theil wasserfreie Oxalsäure enthalten musste. Die Lösung war nach 2½ stündigem Erwärmen auf 60° vollkommen invertirt, wurde dann auf 100 ccm verdünnt und in einem Rohr von 4.404 dm Länge bei 20° C. polarisirt. Es wurden folgende Ablenkungen beobachtet:

Sofort nach der Verdünnung	— 8.10°
Nach 5 Stunden	— 8.33°
Nach 20 Stunden	— 8.41°
Nach 2 Tagen constant	— 8.60°.

Eine Zunahme der Drehung, wenn auch in bedeutend geringerem Maasse, wurde gleichfalls bemerkt, wenn Lösungen, welche zur Inversion in der endgültigen Verdünnung ein mehrstündiges Erwärmen er-

fordert hatten, gleich nach der Abkühlung polarisirt wurden. Bei den Lösungen grösseren Säuregehaltes zeigt sich diese Erscheinung nicht mehr.

Da die Zunahme der Linksdrehung, welche ich als Folge der Verdünnung beobachtet hatte, in der bekannten Birotation des einen Bestandtheils des Invertzuckers, der Dextrose, ihren Grund haben konnte, so habe ich auch mit Dextroselösungen Versuche angestellt, und dieser Vermuthung ganz entsprechend, gefunden, dass beim Verdünnen concentrirter Dextroselösungen das specifische Drehungsvermögen ebenso allmälig von dem grösseren der grösseren Concentration zu dem kleineren der geringeren Concentration übergeht, wie bei der Auflösung der Substanz die Birotation verschwindet.

Einfluss der Säuren.

Zur Ermittelung des Einflusses der Säuren auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers sind Lösungen polarisirt worden, welche auf 10 Gewichtstheile Invertzucker 100 Theile Wasser und wechselnde Mengen Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure enthielten.

Zur Bereitung der Lösungen wurde in ein trockenes Kölbchen eine angemessene Quantität Rohrzucker gebracht, dazu eine bestimmte Menge Säure gegeben, und die berechnete, noch fehlende Menge Wasser hinzugefügt.

Die verwendeten Säuren waren stark verdünnt; die Schwefelsäure enthielt 7.92 pCt. Schwefelsäure, die Salzsäure 8.03 pCt. Salzsäure und die Oxalsäure 5 pCt. wasserfreie Säure.

Ich füge diesem, um über die Darstellung der Lösungen keinen Zweifel zu lassen, die auf die Zusammensetzung einer derselben sich beziehenden Zahlen bei.

Die abgewogene Menge Rohrzucker betrug 8.5216 g; im luftleeren Raum: 8.5268 g; die hieraus entstehende Menge Invertzucker ist 8.9756 g. Die zugefügte Menge Salzsäure war 32.6851 g entsprechend 2.6246 Salzsäure. Das absolute Gewicht der Lösung musste demnach betragen: (8.9756 + 89.756 + 2.6246) g = 101.3562 g und das Gewicht im lufterfüllten Raum: 101.3562 — 0.1013 = 101.2549 g, wobei das specifische Gewicht der Lösung auf 1.05 geschätzt wurde. — Thatsächlich betrug das Gewicht dieser Lösung, reducirt auf den luftleeren Raum, nach der Inversion: 101.3570 g und es war in diesem Falle das Verhältniss von Invertzucker : Wasser : Säure

$$= 10 : 100.001 : 2.924.$$

Die Inversion der Lösungen geschah stets bei der Concentration, in welcher die Polarisation vorgenommen werden sollte.

Neben der Inversion erleidet der Rohrzucker beim Erhitzen seiner Lösungen mit Säuren weitergehende Zersetzungen, welche sich zunächst

vorzugsweise an der leicht veränderlichen Lävulose bethätigen. Man erhält aus diesem Grunde in den meisten Fällen für das Drehungsvermögen des Invertzuckers zu geringe Werthe. Bei dem Verhältniss von Invertzucker zu Wasser, für welches ich den Einfluss der Säuren bestimmt habe, ist dieser Fehler nur unbedeutend, bei grösserer Concentration der Lösung jedoch nicht mehr zu vernachlässigen. Die Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Concentration sind durch diesen Umstand sehr erschwert worden.

Es ist nicht nothwendig, dass sich die Lösung in Folge dieser secundären Zersetzungen des Zuckers färbe; — darauf hat schon Soxhlet[1]) hingewiesen, — vielmehr scheint eine theilweise Caramelisirung des Zuckers erst bei einem gewissen Säuregehalte und bei einer bestimmten Concentration der Lösung zu beginnen. Die Lösungen, welche auf 10 Theile Invertzucker 100 Theile Wasser enthielten, blieben selbst bei längerem Erhitzen auf 80° vollkommen farblos, ihr Drehungswinkel sich verminderte, und mit Oxalsäure ist man, unter den Bedingungen, welche ich dabei innegehalten habe, im Stande, eine 70procentige Zuckerlösung ohne merkliche Färbung zu invertiren.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt. Unter *S* ist die auf das Verhältniss 10 Invertzucker zu 100 Wasser berechnete Säuremenge angegeben, unter *T* die Zeit, während der die einzelnen Lösungen zur Inversion der Wärme eines 60grädigen Wasserbades ausgesetzt gewesen sind; p ist der Prozentgehalt, d die Dichte der Lösungen, *α* die für die Röhrenlänge l beobachtete Ablenkung.

I. Inversion mit Schwefelsäure.

S	p	d^{20}_4	p. d. = c	α für l = 4.404 bei 20° C.	$(\alpha)^{20}_D$ gefunden	$(\alpha)^{20}_D$ berechnet	Differenz	T
0.1008	9.0816	1.0350	9.3995	−8.267	−19.971	−19.999	+0.028	St. 10
0.4706	9.0518	1.0372	9.3885	−8.290	−20.050	−20.062	+0.012	3½
1.0022	9.0086	1.0405	9.3735	−8.320	−20.155	−20.152	−0.003	Min. 100
1.4035	8.9773	1.0428	9.3616	−8.352	−20.258	−20.220	−0.038	80
2.0520	8.9279	1.0462	9.3404	−8.371	−20.350	−20.330	−0.020	40
4.7318	8.7158	1.0609	9.2466	−8.457	−20.768	−20.785	+0.017	15

[1]) Soxhlet, Journ. f. pract. Chem. (2) 21, 235.

II. Inversion mit Salzsäure.

S	p	d^{20}_{4}	p. d. = c	α für l = 4.404 bei 20° C.	$(\alpha)^{20}_{D}$ gefunden	$(\alpha)^{20}_{D}$ berechnet	Differenz	T
0.0907	9.0833	1.0348	9.3994	−8.272	−19.983	−20.024	+0.041	St. 7½
0.4757	9.0422	1.0364	9.3713	−8.310	−20.135	−20.150	+0.015	2
0.9793	9.0107	1.0385	9.3576	−8.380	−20.334	−20.314	−0.020	Min. 50
2.3681	8.8990	1.0445	9.2950	−8.481	−20.718	−20.767	+0.049	20
2.9242	8.8554	1.0470	9.2716	−8.520	−20.866	−20.949	+0.083	15
5.0218	8.6953	1.0553	9.1761	−8.640	−21.380			8

III. Inversion mit Oxalsäure.

S	p	d^{20}_{4}	p. d. = c	α für l = 4.404 bei 20° C.	α^{20}_{D}	T
0.1333	9.0796	1.0348	9.3956	−8.266	−19.978	St. 10
1.1297	8.9987	1.0392	9.3489	−8.241	−20.011	3½
2.2617	8.9086	1.0440	9.3006	−8.197	−19.997	Min. 100
4.2938	8.7491	1.0520	9.2040	−8.107	−20.000	60

Es geht hieraus hervor, dass Schwefelsäure und Salzsäure das specifische Drehungsvermögen des Invertzuckers erhöhen, und zwar ist dieser Einfluss innerhalb der Grenzen, auf welche die Versuche sich erstrecken, der Menge der Säuren annähernd proportional, und ausdrückbar durch die Formeln:

1) Für Schwefelsäure: S = 0 bis 5.

$$(\alpha)^{20}_{D} = -\,(19.983 + 0.16979\,.\,S).$$

2) Für Salzsäure: S = 0 bis 3.

$$(\alpha)^{20}_{D} = -\,(19.995 + 0.32621\,.\,S).$$

Die Gegenwart freier Oxalsäure verändert dagegen, wie aus der letzten Versuchsreihe zu schliessen ist, das Drehungsvermögen des Invertzuckers nicht, und es wurde deshalb für die folgenden Versuche diese Säure benutzt.

Einfluss des Wassers.

Die Lösungen, welche zur Bestimmung des Einflusses des Wassers auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers untersucht worden sind, enthielten auf 100 Theile Invertzucker ungefähr einen Theil wasserfreie Oxalsäure.

Die Zeiten, während der die Lösungen zur Inversionen auf 60° zu erhitzen waren, sind durch besondere Versuche ermittelt worden, und in der Tabelle IV unter T angeführt.

Die Polarisationen sind bei zwei nahe an 20° gelegenen Temperaturen ausgeführt, und unter der Voraussetzung, dass in diesem Zwischenraum die Verminderung der Drehung der Zunahme der Temperatur proportional sei, die Ablenkungen bei 20° berechnet worden.

Die Tabelle IV enthält die unmittelbaren Ergebnisse der Versuche. Unter q ist darin der Wassergehalt der Lösungen angegeben.

IV.

No.	p	d_4^{20}	c	q	α	$(\alpha)_D^{20}$	T
					(l = 4.404)		St.
1	9.082	1.0346	9.3965	90.825	− 8.250	−19.983	18
2	19.960	1.0812	21.581	79.823	−19.364	−20.437	8
3	29.896	1.1266	33.681	69.791	−30.941	−20.860	4½
					(l = 2.0016)		
4	35.814	1.1552	41.372	63.806	−17.459	−21.083	4
5	40.544	1.1788	47.793	59.041	−20.512	−31.442	3½
6	44.655	1.1999	53.581	54.871	−23.046	−21.488	3¼
7	47.530	1.2156	57.778	51.893	−25.066	−21.674	3
8	55.181	1.2570	69.362	44.159	−30.343	−21.855	2½
9	59.435	1.2798	76.065	39.955	−33.527	−22.021	2¼
10	67.984	1.3294	90.377	31.318	−40.050	−22.140	2

Ein Versuch, die gewonnenen Resultate graphisch darzustellen, zeigt, dass dieselben von p = 40 an Unregelmässigkeiten zeigen, und das ist die Folge der mit steigender Concentration in beträchtlichem Grade sich mehrenden secundären Zersetzungen. Ich habe nun für eine Reihe von Lösungen den Betrag der Verminderung, welche ihr Drehungswinkel dadurch erlitten hatte, in folgender Weise bestimmt.

Die Lösungen wurden auf die Concentration der Lösung 1 (9.4) verdünnt und nach dem Constantwerden der Drehung polarisirt. Der Betrag, um welchen das aus dieser verdünnten Lösung ermittelte Drehungsvermögen des Invertzuckers kleiner war als 19,983, wurde dann dem, für die grössere Concentration direct gefundenen Drehungsvermögen addirt. Die Lösung 10 z. B., welche bei 68 Procent Invert-

zucker ein Drehungsvermögen von — 22.140 gehabt hatte, gab, auf die Concentration 9.4 verdünnt, das Drehungsvermögen — 19.608. Der Betrag der Verminderung, welche das Drehungsvermögen des Invertzuckers durch secundäre Zersetzungen erlitten hatte, war demnach 19.983 — 19.608 = 0.375 Grad, und das corrigirte Drehungsvermögen der 68procentigen Lösung betrug: — (22.140 + 0.375) = — 22.515 Grad. Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werthe von $(\alpha)_D^{20}$ erhalten worden.

V.

No.	p	q	$(\alpha)_D^{20}$ corrigirt	α_D^{20} berechnet	Differenz
1	9.082	90.825	—19.983	—19.985	+ 0.002
4	35.814	63.806	—21.315	—21.354	+ 0.041
6	44.655	54.871	—21.762	—21.736	— 0.036
8	55.181	44.159	—22.215	—22.146	— 0.069
10	67.984	31.318	—22.515	—22.572	+ 0.057

Diese Werthe von q und $(\alpha)_D$ haben zur Berechnung der Gleichung

$$(\alpha)_D^{20} = - 23.305 + 0.01648 \,.\, q + 0.000221 \,.\, q^2$$

(nach der Methode der kleinsten Quadrate) gedient, welche gilt, wenn in der Flüssigkeit auf je 100 Theile Invertzucker noch 1 Th. Oxalsäure vorhanden ist. Bei Ersetzung der letzteren durch Wasser; also für eine reine Invertzuckerlösung von dem Wassergehalt 100—p ergiebt sich die Formel:

(A) $$(\alpha)_D^{20} = - 23.305 + 0.01612 \,.\, q + 0.00022391 \,.\, q^2.$$

Ausserdem habe ich, unmittelbar aus den Daten der Tabelle IV für die Beziehung des Drehungsvermögens zur Concentration (c) ohne Berücksichtigung der secundären Veränderungen, welche die Substanz erleidet, die Gleichung:

(B) $$(\alpha)_D^{20} = - (19.657 + 0.03611 \,.\, c)$$

berechnet, welche für die Concentrationen von 0 bis 35 anwendbar ist.

Einfluss der Temperatur.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Invertzuckers von der Temperatur sind drei Lösungen polarisirt worden. Dieselben enthielten, wie die vorigen auf 100 Theile Invertzucker 1 Theil Oxalsäure. Die Polarisation der Lösungen geschah erst, nachdem die Temperatur schon 20 bis 30 Minuten constant war.

In den folgenden Tabellen ist unter t die Temperatur der Polarisation angegeben, unter d^t_4 und l_t die derselben entsprechende Dichte der Lösung und Röhrenlänge.

VI.

Lösung I: { p = 9.082. p . d = c bei 20° C. = 9.3965.

t	d^t_4	l_t	α_D	$(\alpha)^t_D$ gefunden	$(\alpha)^t_D$ berechnet	Differenz
4.35°	1.0379	4.4027	−9.860	−23.758	−24.349	+0.591
10.70	1.0368	4.4032	−9.333	−22.510	−22.681	+0.171
20.15	1.0346	4.4040	−8.250	−19.936	−19.947	+0.011
29.85	1.0318	4.4048	−6.950	−16.837	−16.818	−0.019
40.08	1.0276	4.4057	−5.586	−13.585	−13.562	−0.023
49.18	1.0236	4.4064	−4.371	−10.670	−10.702	+0.032
60.03	1.0181	4.4073	−3.3003	− 7.371	− 7.338	−0.033
76.94	1.0081	4.4088	−0.9863	− 2.443	− 2.193	−0.250
89.01	0.9997	4.4098	+0.320	+ 0.799	+ 1.405	−0.606

VII.

Lösung II: { p = 19.960. p . d = c bei 20° C. = 21.581.

t	d^t_4	l_t	α_D	(α) gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
3.80	1.0856	4.4027	−23.931	−25.084	−24.928	−0.156
11.55	1.0840	4.4033	−21.848	−22.932	−22.887	−0.045
20.10	1.0812	4.4040	−19.362	−20.372	−20.404	+0.032
29.69	1.0779	4.4048	−16.417	−17.323	−17.310	−0.013
40.21	1.0740	4.4057	−13.157	−13.931	−13.961	+0.030
50.41	1.0691	4.4065	−10.034	−10.671	−10.759	+0.088
61.21	1.0633	4.4074	− 6.994	− 7.477	− 7.415	−0.062
72.30	1.0566	4.4084	− 3.760	− 4.044	− 4.033	−0.011
86.93	1.0469	4.4096	+ 0.182	+ 0.197	+ 0.349	−0.152

VIII.

Lösung III: $\begin{cases} p = 29.896. \\ p \, . \, d = c \text{ bei } 20^0 \text{ C.} = 33.681. \end{cases}$

t	d^t_4	l_t	α_D	$(\alpha)^t_D$ gefunden	$(\alpha)^t_D$ berechnet	Differenz
12.30	1.1297	4.4033	—34.433	—23.154	—23.116	—0.038
20.00	1.1266	4.4040	—30.941	—20.860	—20.873	+0.013
29.75	1.1225	4.4048	—26.169	—17.703	—17.728	+0.025
40.30	1.1174	4.4057	—21.163	—14.379	—14.370	—0.009
51.20	1.1112	4.4066	—15.993	—10.925	—10.949	+0.024

Die Verbindung der Punkte, welche man erhält, indem man für jede der drei Lösungen die Temperaturen als Abscissen und die bezüglichen Drehungsvermögen als Ordinaten aufträgt, führt zu Curven, welche im Allgemeinen parallel mit einander verlaufen, wenn man von den über 60 und unter 10^0 angestellten Beobachtungen absieht. Für jede dieser Curven sind (zum Theil wieder nach der Methode der kleinsten Quadrate) zwei Gleichungen berechnet worden, von denen die eine für $t = 20$ bis 100^0 die andere für $t = 0$ bis 30^0 gültig ist. Für die Rechnung sind nur die Beobachtungen von 10 bis 60^0 verwendet worden. Die Constanten der Gleichungen sind die folgenden:

1. $t = 0$ bis 30^0.

Lösung I: $(\alpha)^t_D = - 24.894 + 0.1965 \, . \, t + 0.0024598 \, . \, t^2$

» II: $(\alpha)^t_D = - 26.153 + 0.2671 \, . \, t + 0.001021 \, . \, t^2$

» III: $(\alpha)^t_D = - 26.454 + 0.25003 \, . \, t + 0.0014827 \, . \, t^2$

2. $t = 20$ bis 100^0.

Lösung I: $(\alpha)^t_D = - 26.576 + 0.33338 \, . \, t - 0.00021937 \, . \, t^2$

» II: $(\alpha)^t_D = - 27.178 + 0.34433 \, . \, t - 0.00036517 \, . \, t^2$

» III: $(\alpha)^t_D = - 27.252 + 0.32142 \, . \, t - 0.00004693 \, . \, t^2$

Aus alledem ist zu schliessen, dass der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers von dem Wassergehalt der Lösung unabhängig ist, dass in der Gleichung:

$$(\alpha)^t_D = a + bt + ct^2$$

allein a Function des Wassergehaltes ist, b und c dagegen für alle Concentrationen denselben Werth haben. Ich habe demzufolge aus den für die drei Concentrationen berechneten Werthen der Constanten

b und c die Mittel genommen und so die folgenden Gleichungen erhalten.

1. $t = 0$ bis 30^0.

$$(\alpha)_D^t = f(q) + 0.2379 \,.\, t + 0.001654 \,.\, t^2.$$

2. $t = 20$ bis 100^0.

$$(\alpha)_D^t = f(q) + 0.33306 \,.\, t - 0.0002105 \,.\, t^2.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass f(q) für 0^0 bestimmt worden sei. Da nun aber das Drehungsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Concentration der Lösung bei 20^0 untersucht worden ist, so waren die beiden Gleichungen dementsprechend zu transformiren. Das Resultat dieser Operation ist:

$$(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + (b + 40c)(t - 20) + c\,(t - 20)^2.$$

Mit eingesetzten Zahlenwerthen:

(C) Für $t = 0$ bis 30^0.

$$(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + 0.30406\,(t - 20) + 0.001654\,(t - 20)^2.$$

(D) Für $t = 20$ bis 100^0.

$$(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + 0.32464\,(t - 20) - 0.0002105\,(t - 20)^2.$$

Durch Combination dieser Gleichungen mit derjenigen, welche für f(q) gegeben worden ist (A), lässt sich für jede Concentration und für jede Temperatur das Drehungsvermögen des Invertzuckers ermitteln. — Für die Berechnung der Werthe, welche in den Tabellen V, VI und VII den beobachteten gegenübergestellt sind, ist ausser den Gleichungen C und D die Gleichung B:

$$(\alpha)_D^{20} = -(19.657 + 0.03611 \,.\, c)$$

benutzt worden.

Für das specifische Drehungsvermögen des wasserfreien Invertzuckers ergiebt sich:

1. Zwischen 0 und 30^0.

$$(\alpha)_D^t = +\,23.305 + 0.30406\,(t - 20) + 0.001654\,(t - 20)^2.$$

2. Zwischen 20 und 100^0.

$$(\alpha)_D^t = -\,23.305 + 0.32464\,(t - 20) - 0.0002105\,(t - 20)^2.$$

In Bezug auf die bekannte Clerget'sche Methode der Bestimmung des Rohrzuckers führen die obigen Resultate zu folgenden Bemerkungen:

Es ist schon lange bekannt, dass die Clerget'sche Methode nicht in allen Fällen genaue Resultate liefert. Die Ursachen dieses Mangels sind folgende: Die Methode vernachlässigt die Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Rohrzuckers und des Invertzuckers von der Con-

centration[1]), sie setzt voraus, dass die neben Rohrzucker vorhandenen Substanzen auf das Drehungsvermögen desselben, wie auch auf das des Invertzuckers ohne Einfluss seien, dass ferner das invertirende Mittel weder das Drehungsvermögen des Invertzuckers, noch das der übrigen optisch activen Substanzen modificire. Dass von diesen Voraussetzungen in der That keine erfüllt ist, hat sich aus den zahlreichen Untersuchungen ergeben, welche im Laufe der Zeit über diesen Gegenstand angestellt worden sind. Die Inversionsmethode wird daher immer nur bei der Untersuchung verhältnissmässig reiner Producte zur Anwendung kommen können.

Ich gebe in dem Folgenden einen Weg, bei der indirecten Bestimmung des Rohrzuckers den Einfluss der Concentration zu eliminiren.

Ich nehme an, die Polarisation vor und nach der Inversion sei bei derselben Temperatur (20° C.) und derselben Schichtendicke (2 dm) ausgeführt, und die Inversion ohne Aenderung des Volumens der Flüssigkeit mit Oxalsäure vollzogen worden.

Zwischen den Differenzen der Ablenkungen vor und nach der Inversion (D) und den in dem gleichen Volumen (100 ccm) gelösten Rohrzuckermengen (z) besteht nicht die einfache Beziehung der Proportionalität

$$D = A \cdot z \quad ^{2})$$

wie bei der Clerget'schen Methode angenommen wird, sondern wegen der Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Concentration der Lösung ist vielmehr:

$$D = az + bz^2.$$

Zur Bestimmung der Constanten a und b für den Laurent'schen Apparat benutze ich die von Schmitz[3]) für das Drehungsvermögen des Rohrzuckers gegebene Gleichung:

$$(\alpha)_D^{20} = 66.541 - 0.008415 \cdot c$$

und die von mir für den Invertzucker berechnete (c = 0 bis 35):

$$(\alpha)_D^{20} = -(19.657 + 0.03611 \cdot c).$$

Hiernach bringen 19 g Rohrzucker, in 100 ccm gelöst, in einer Schicht von 2 dm bei 20° die Ablenkung + 25.221° hervor, und die

---

[1]) Dieser Umstand kommt in Betracht, trotzdem durch Verdünnung der Lösung das Drehungsvermögen des Rohrzuckers und des Invertzuckers in demselben Sinne verändert wird.

[2]) Nach Clerget ist für den Soleil'schen Apparat bei 20° C. $A = \frac{134}{16.35}$ In Wahrheit ist A = f (z) und zwar, da nur die geringen Concentrationen in Betracht kommen, ist: A = a + bz, dann wird: D + (a + bz) z.

[3]) Schmitz, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs 28, 65.

entsprechende Invertzuckerlösung der Concentration 20 bewirkt unter denselben Bedingungen der Polarisation die Ablenkung — 8.152. Wir erhalten also für

$$z' = 19;\ D' = 25.221 + 8.152 = 33.373^0$$

und in derselben Weise für

$$z'' = 9.5;\ D'' = 12.625 + 4.004 = 16.629$$

und haben dann zur Bestimmung von a und b die beiden Gleichungen:

$$D' = a z' + b z'^2$$
$$D'' = a z'' + b z''^2.$$

Die Rechnung ergiebt:

$$D = 1.7444 \,.\, z + 0.00063706 \,.\, z^2.$$

Ist nun die Differenz der Ablenkungen Δ beobachtet worden, so ist die in 100 ccm gelöste Rohrzuckermenge:

$$z = -\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{\Delta}{b} + \left(\frac{a}{2b}\right)^2}$$
$$= -1369.10 + \sqrt{\frac{\Delta}{0.00063706} + 1369.1^2}.$$

Löst man immer ein bestimmtes Normalgewicht (z. B. 19 g) des zu untersuchenden Zuckers in 100 ccm, so kann man auch direct die Rohrzuckermenge in Procenten (x) des Normalgewichts ermitteln. Da

$$z = \frac{19}{100} \,.\, x$$

ist, erhält man:

$$D = \frac{19}{100} \,.\, a \,.\, x + \left(\frac{19}{100}\right)^2 \,.\, b \,.\, x^2$$
$$D = 0.33143 \,.\, x + 0.000023 \,.\, x^2.$$

Ist wieder Δ die beobachtete Differenz der Ablenkungen vor und nach der Inversion, so ist:

$$x = -7205.0 + \sqrt{\frac{\Delta \,.\, 1000000}{23} + 7205^2}.$$

Für $\Delta = 16.6865$ (das ist die Hälfte der 100 pCt. bezeichnenden Drehungsverminderung) berechnet sich aus der letzten Formel

$$x = 50.17 \text{ pCt.}$$

Berlin, Laboratorium der Kgl. Landwirthschaftlichen Hochschule.

437. Heinrich Goldschmidt und Robert Zürrer: Ueber das Carvoxim.

(Zweite Mittheilung.)

[Eingegangen am 10. August.]

Vor Kurzem haben wir gezeigt[1]), dass das Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, aus Carvol mittelst Hydroxylamin erhalten, identisch ist mit dem aus den ätherischen Oelen der Limonengruppe gewonnenen Nitrosohesperiden. Wir haben, auf diese Beobachtung gestützt, die Ansicht ausgesprochen, dass das Limonen in naher Beziehung zum Carvol stehen müsse. Wir haben es nun versucht, die Constitution der Verbindung $C_{10}H_{16}NOCl$ aufzuklären, die bei der Umwandlung des Limonen in Carvoxim als Zwischenproduct erhalten wird. Sie entsteht bekanntlich, wenn Nitrosylchlorid in eine gut abgekühlte holzgeistige Lösung eines Oels der Limonengruppe geleitet wird[1]).

Tilden und Shenstone scheinen dieses Nitrosylchloridhesperidin als einfaches Additionsproduct aufzufassen, die Entstehung des Körpers wäre dann so zu verstehen, dass sich die beiden Radicale des Nitrosylchlorids, NO und Cl, an eine doppelte Bindung des Terpens anlagern.

Gegen diese Auffassung des Nitrosylchloridhesperidens spricht aber die leichte Ueberführbarkeit desselben in Carvoxim.

Wie wir gefunden haben, ist es gar nicht nöthig, wie Tilden und Shenstone angeben, den Körper $C_{10}H_{16}$, NOCl zu schmelzen, um zum Carvoxim zu gelangen, vielmehr gelingt diese Umwandlung weit glatter, wenn man das Nitrosylchloridhesperiden kurze Zeit mit Alkohol kocht. Wird die klare Lösung dann in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel aus, das beim Stehenlassen, oder rascher mit einem Carvoximkrystall in Berührung gebracht, zu den für das Carvoxim charakteristischen Plättchen erstarrt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 70—71°. Der Körper löste sich in Säuren und Alkalien, aus der mit Salzsäuregas behandelten methylalkoholischen Lösung wurde durch Wasser eine Substanz ausgefällt, die den Schmelzpunkt des Hydrochlorcarvoxims besass. Es war somit die glatte Entstehung von Carvoxim auf diesem Wege nachgewiesen. Diese lässt sich aber mit der Formel $C_{10}H_{16}<^{NO}_{Cl}$ nicht in Einklang bringen, da bei der Ueberführung einer solchen Verbindung in das Carvoxim $C_{10}H_{16}{=}NOH$ eine weitgehende Aenderung der Lagerung der Atome vor sich gehen müsste. Dass eine solche aber durch blosses Kochen mit Alkohol

[1]) Diese Berichte XVIII, 1729.

[2]) Tilden und Shenstone, Journ. of the Chem. Soc. 1877, 554.

hervorgerufen werden könnte, ist äusserst unwahrscheinlich. Auch die Annahme, dass das Nitrosylchloridhesperiden beim Kochen mit Alkohol in das Terpen und Nitrosylchlorid zerfällt und diese dann bei höherer Temperatur unter Carvoximbildung auf einander reagiren, ist nicht statthaft, denn, wie Versuche ergeben haben, erhält man bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Limonene bei höherer Temperatur kein Carvoxim, sondern nur harzartige Producte.

Wir stellen uns die Entstehung des Nitrosylchloridhesperidens in der Weise vor, dass das Nitrosylchlorid auf eine CH_2-Gruppe des Limonens unter Wasserabspaltung einwirkt:

$$C_{10}H_{14}H_2 + NOCl = H_2O + C_{10}H_{14}:NCl.$$

Dass dann aus dem Chlorimid, $C_{10}H_{14}NCl$, eine Verbindung $C_{10}H_{15}ClNO$ entsteht, wäre auf zwei Arten möglich. Erstens einmal könnte sich das entstandene Wasser an das Chlorimid anlagern in der Weise, wie im Terpenhydrat, $C_{10}H_{16}\,H_2O$ und im Terpin, $C_{10}H_{16}(2H_2O)$, Wassermoleküle gebunden sind. Der Körper wäre dann zu schreiben $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$.

Andererseits wäre es aber auch möglich, dass das Chlorimid, $C_{10}H_{14}NCl$, sofort durch das entstandene Wasser zerlegt wird nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}:NCl + HOH = HCl + C_{10}H_{14}NOH.$$

Es würde also Carvoxim gebildet, das sich dann mit dem Chlorwasserstoff zu einem Hydrochlorcarvoxim, $(HCl)C_{10}H_{14}:NOH$, vereinigen würde. Ein Hydrochlorcarvoxim, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Carvoxim erhalten, das aber von dem Nitrosylchloridhesperiden total verschieden ist, haben wir schon in unserer letzten Mittheilung beschrieben. Mit diesem konnte das Nitrosylchloridhesperidin in der Weise isomer sein, dass die Elemente des Chlorwasserstoffs eine andere Stellung im Molekül einnehmen, was darum schon möglich ist, weil ja das Carvoxim zwei doppelte Bindungen besitzt, die Salzsäureanlagerung also an zwei verschiedenen Stellen stattfinden kann. Wenn aber ein derartiger Isomeriefall vorliegt, so muss in dem chemischen Verhalten von Hydrochlorcarvoxim und Nitrosylchloridhesperiden eine gewisse Analogie vorherrschen.

Wir haben zu dem Zweck die beiden Isomeren einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, hierbei aber gefunden, dass sie durchaus verschiedenes Verhalten zeigen. Während im Hydrochlorcarvoxim das Vorhandensein einer Oximidogruppe bei allen Reactionen deutlich hervortritt, deutet nichts darauf hin, dass auch im Nitrosylchloridhesperiden eine solche enthalten sei.

Das Hydrochlorcarvoxim löst sich schon in kalter Natronlauge auf und wird durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Das Nitrosylchloridhesperiden ist in kalter Natronlauge total unlöslich, beim Kochen wird es vollständig zersetzt.

Hydrochlorcarvoxim reagirt mit Benzoylchlorid. Werden äquivalente Mengen dieser Körper in ätherischer Lösung schwach erwärmt, so verbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine feste Verbindung, die aus Ligroïn umkrystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 114—115° erhalten wird.

Der Analyse zufolge lag der Benzoyläther des Hydrochlorcarvoxims, $(HCl)C_{10}H_{14}:NO.C_7H_5O$ vor.

0.1853 g Substanz gaben 0.0888 g Chlorsilber.

0.2383 g Substanz gaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 725 mm.

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.85	11.62 pCt.
N	4.64	4.58 »

Das Nitrosylchloridhesperiden hingegen ist nicht im Stande, mit Benzoylchlorid zu reagiren. Auch gegen Acetylchlorid verhält es sich indifferent. Es löst sich zwar beim Erwärmen in letzterem auf, wird aber nach dem Verdunsten des Acetylchlorids unverändert wiedererhalten.

Das indifferente Verhalten des Nitrosylchloridhesperidens gegen Natronlauge und gegen Säurechloride spricht also dagegen, dass in dieser Verbindung die Oximidogruppe enthalten ist. Es bleibt daher wohl nichts anderes übrig, als provisorisch wenigstens die Chlorimidformel $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$ anzunehmen. Dass das Chlor in dieser Verbindung erst bei höherer Temperatur durch Hydroxyl ersetzt wird, darf uns nicht Wunder nehmen, da ja in den analog constituirten Chinonchlorimiden das Chlor auch sehr fest an den Stickstoff gebunden ist. Die Entstehung des Carvoxims aus dem Körper $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$ beim Kochen mit Alkohol ist so zu erklären, dass bei der höheren Temperatur zugleich Wasserabspaltung und Umwandlung des Chlorimids in die Oximidoverbindung erfolgt. Wird der Körper $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$ in das Carvoxim durch Schmelzen übergeführt, so dürfte der Process wohl so verlaufen, dass sich Wasser abspaltet, dieses dann Carvoxim und Chlorwasserstoff erzeugt, und dass sich diese beiden zu dem salzsauren Carvoxim vereinigen:

$$(HOH)C_{10}H_{14}:NCl = C_{10}H_{18}:NOH, HCl.$$

Wir haben nämlich die Bildung von salzsaurem Carvoxim bei dem Schmelzprocess nachgewiesen. Wie schon Tilden und Shenstone angeben, muss man nach vollendeter Schmelzung des Nitrosylchloridhesperidens die Erwärmung unterbrechen, ehe Salzsäureentwicklung eintritt, da man sonst nur schmierige Producte erhält. Es ist also die Salzsäure noch in der geschmolzenen Masse vorhanden. Wenn man diese dann in Alkohol löst, zeigt die Lösung deutlich saure Reaction, und nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt Carvoxim. Die ge-

schmolzene Masse ist also offenbar salzsaures Carvoxim, dass durch den Alkohol in seine Componenten zerlegt wird.

Gelegentlich der Untersuchung des Nitrosylchloridhesperidens haben wir dasselbe auch der Bromirung unterworfen. Es wurde in Chloroform gelöst und so lange Brom unter Abkühlung zugetropft, als dasselbe noch absorbirt wurde. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine feste krystallinische Masse, die durch Waschen mit kaltem Alkohol, in dem sie fast unlöslich ist, rein weiss erhalten wurde. Sie besass den Schmelzpunkt 130—131°. Der Analyse zufolge kam ihr die Formel $C_{10}H_{16}NClBr_2O$ zu. Der Körper war also aus dem Nitrosylchloridhesperiden durch Anlagerung von zwei Bromatomen entstanden.

0.2901 g Substanz gaben 0.0137 g Silber und 0.4066 g Chlor- und Bromsilber. Dieses Gemenge wurde durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber umgewandelt, und wog dann 0.3379 g.

	Gefunden	Berechnet
Br	44.82	44.26 pCt.
Cl	10.46	9.85 »

Das Nitrosylchloridhesperiden vermag also genau so viel Brom aufzunehmen, als das Carvoxim selbst, das nach Tilden und Shenstone eine Verbindung $C_{10}H_{15}Br_2NO$ liefert.

Auch das isomere Hydrochlorcarvoxim haben wir zu bromiren versucht. Der Körper vermag Brom zu addiren. Das Bromproduct ist eine krystallisirte Substanz, die sich sehr leicht zersetzt.

Wir haben auch mit dem Isomeren des Carvoxims, dem Nitrosoterpen (Schmelzpunkt 129°) einige vorläufige Versuche angestellt, die wir hier mittheilen wollen. Das Nitrosoterpen, das wir nach der Vorschrift von Tilden und Shenstone aus Terpentinöl dargestellt haben, enthält aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die Nitroso-, sondern die Isonitrosogruppen, es ist also wie das Carvoxim $C_{10}H_{14}NOH$ zu schreiben. Dafür spricht die Löslichkeit des Körpers in Säuren und Alkalien. Wir haben ferner ein Natriumsalz durch Fällen der ätherischen Lösung mit Natriumalkoholat erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_{10}H_{14}NONa$ stimmte. Auch ein Methyläther wurde dargestellt, dessen Eigenschaften denjenigen des Carvoximmethyläthers sehr ähnlich sind. Mit Säurechloriden reagirt das Nitrosoterpen anders als das Carvoxim. Es tritt anscheinend eine tiefgehende Zersetzung ein, es bilden sich harzige, chlorhaltige Producte. Auch in seinem Verhalten gegen Salzsäuregas verhält sich das Nitrosoterpen anders als das Carvoxim, indem es nicht im Stande ist, eine dem Hydrochlorcarvoxim analoge Verbindung zu liefern.

Die Untersuchung des Nitrosoterpens wird fortgesetzt.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

438. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. August.)

Dafür, dass die Orthonitrosonaphtole als Chinonoxime aufzufassen sind, haben wir schon verschiedene Beweise angeführt[1]). Eine neue Stütze für diese Anschauung bietet der Verlauf der Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf β-Naphtochinon.

Je nachdem den Nitrosonaphtolen die Naphtol- oder die Chinonformel zukommt, ist die Formel ihrer Methyläther $C_{10}H_6 \langle {OCH_3 \atop NO}$ oder $C_{10}H_6 \langle {O \atop NOCH_3}$ zu schreiben. Nun ist es aber klar, dass durch die Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin H_2NOCH_3, HCl auf β-Naphtochinon, wenn überhaupt Reaction stattfindet, nur eine Verbindung von der zweiten Formel entstehen kann. Es ist diese dann mit einem der beiden o-Nitrosonaphtolmethyläther entweder identisch oder aber nicht identisch. Im ersteren Fall sind die o-Nitrosonaphtoläther und die o-Nitrosonaphtole selbst Chinonderivate, im letzteren hingegen wird man zu den alten Anschauungen über die Nitrosonaphtole zurückkehren müssen.

Das salzsaure Methylhydroxylamin, das wir zu unseren Versuchen benöthigten, stellten wir uns nach der Vorschrift von Petraczek[2]) aus dem Methyläther des Benzaldoxims durch Behandlung mit Salzsäure dar. Die Einwirkung auf das β-Naphtochinon wurde in der Weise vorgenommen, dass das Chinon in wenig Alkohol gelöst mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Methylhydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure zusammengebracht und die Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, der entstandene, aus feinen, gelben Nädelchen bestehende Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. So gereinigt besass der entstandene Körper den Schmelzpunkt 93°. Die Analyse zeigte, dass ihm die Formel $C_{11}H_9NO_2$ zukam.

0.1031 g Substanz gaben 7.15 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	7.73	7.49 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 213, 801, 2066; XVIII, 568.

[2]) Diese Berichte XVI, 827.

Der Verbindung kommt also die Zusammensetzung eines Nitrosonaphtolmethyläthers zu und der Schmelzpunkt deutet darauf hin, dass der Methyläther des β-Nitroso-α-naphtols, der nach Fuchs[3]) bei 95° schmilzt, entstanden ist. Um uns zu überzeugen, ob dieser Körper wirklich vorliegt, behandelten wir unser Präparat mit concentrirter Schwefelsäure. Es löste sich darin genau so wie der Methyläther von Fuchs mit rother Farbe.

Wir haben kürzlich über das Verhalten dieses Methyläthers bei der Reduction mit Zinnchlorür berichtet und angeführt, dass sich hierbei β-Amido-α-naphtol bildet. Als wir das Einwirkungsproduct von Methylhydroxylamin auf β-Naphtochinon mit Zinnchlorür behandelten, erhielten wir nach dem Ausfällen des Zinns eine Lösung, die durch Alkalien nicht gefällt wurde und die mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt die charakteristischen, violetten, metallglänzenden Häute von Imidooxynaphtalin $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ O\end{matrix}\right.$ ausschied. Es war also β-Amido-α-naphtol entstanden, wodurch das Vorliegen des Methyläthers des β-Nitroso-α-naphtols bewiesen war.

Die Reaction des salzsauren Methylhydroxylamins auf das β-Naphtochinon war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\,\alpha\\ O\,\beta\end{cases} + H_2NOCH_3, HCl = HCl + H_2O + C_{10}H_6\begin{cases}O\,\alpha\\ NOCH_3\,\beta\end{cases}.$$

Nachdem es bewiesen ist, dass bei dieser Reaction der Methyläther eines der bekannten o-Nitrosonaphtole entsteht, ist auch eine neue Stütze für die Chinonoximformeln dieser Verbindungen erbracht.

Bezüglich der Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf β-Naphtochinon möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass hierbei ebenso wie bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin das β-Sauerstoffatom gegen den stickstoffhaltigen Rest ausgetauscht wird, während das α-Sauerstoffatom intact bleibt.

Es schien uns von Interesse, auch das Verhalten von p-Chinonen gegen Methylhydroxylamin zu untersuchen. In erster Linie studirten wir das Verhalten des α-Naphtochinons. Es war nämlich zu erwarten, dass man ausgehend von diesem zu einer Verbindung

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\,\alpha\\ NOCH_3\,\alpha\end{cases}$$

gelangen würde. Eine solche Verbindung ist aber isomer oder iden-

[3]) Diese Berichte VIII, 630.

tisch mit dem Methyläther des α-Nitroso-β-naphtols, der von Ilinski[1]) beschrieben wurde.

Was nun diesen Körper anbelangt, so haben wir die Einwirkung von Jodmethyl auf α-Nitroso-α-naphtolsilber schon lange vor Erscheinen der Arbeit von Ilinski untersucht und hierbei kleine Mengen einer Verbindung erhalten, die mit der von Ilinski dargestellten identisch ist. Der Schmelzpunkt lag bei 98—100°. Die Analyse ergab, dass sich wirklich ein Methyläther des α-Nitroso-α-naphtols, $C_{11}H_9NO_2$, gebildet hatte.

0.1271 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.3282 g Kohlensäure und 0.0625 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	70.26	70.58 pCt.
H	5.45	4.79 »

Wir haben es damals nicht gewagt, diese Beobachtung zu veröffentlichen, denn der Schmelzpunkt des Körpers stimmt mit demjenigen des isomeren β-Nitroso-α-naphtolmethyläthers (95°) beinahe überein. Da es bekanntlich schwer ist, α-Nitroso-α-naphtol vollständig frei von β-Nitroso-α-naphtol zu erhalten, so vermutheten wir, es wäre in dem von uns verarbeiteten Präparat noch etwas von letzterem Körper enthalten gewesen, dieser wäre dann in den entsprechenden Methyläther verwandelt worden, während das α-Nitroso-α-naphtol selbst ebenso wie die p-Nitrosophenole der Benzolreihe gar keinen Aether geliefert hätte. Darauf schien auch die äusserst schlechte Ausbeute an Aether, die dann auch von Ilinski hervorgehoben wurde, hinzuweisen.

Ilinski hat aber auf das verschiedene Verhalten der Methyläther des α-Nitroso-α-naphtols und β-Nitroso-α-naphtols gegenüber concentrirter Schwefelsäure hingewiesen. Diese löst die erstere Verbindung mit gelber Farbe, letztere mit rother. Es scheint also der bei 98—100° schmelzende Körper wirklich eine neue Verbindung zu sein. Wir versuchten dies auf die Weise festzustellen, dass wir eine kleine Partie davon reducirten. Hierbei resultirt ein Amidonaphtol. Die Menge aber, die uns davon zur Verfügung stand, reichte nicht hin, zu entscheiden, ob α-Amido-α-naphtol oder β-Amido-α-naphtol entstanden war. Wir haben Anzeichen, dass erstere Verbindung gebildet wurde, mit vollständiger Sicherheit können wir es aber noch nicht behaupten. Im nächsten Semester sollen aber diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt werden. Wir möchten hier nur noch das eine hervorheben, dass wenn wirklich der Methyläther des α-Nitroso-α-naphtols vorliegt, die Bildung eines Amidonaphtols bei der Reduction beweist,

[1]) Diese Berichte XVII, 2591.

dass ihm die Constitutionsformel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}O\,\alpha\\NOCH_3\,\alpha\end{matrix}\right.$ zukommt und dass dann auch das α-Nitroso-α-naphtol ein Chinonoxim $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}O\,\alpha\\NOH\,\alpha\end{matrix}\right.$ ist. Damit wären aber auch die *p*-Nitrosophenole als Chinonoxime erkannt.

Die Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf α-Naphtochinon wurde in derselben Weise vorgenommen, wie dies beim β-Naphtochinon beschrieben ist. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wurde ein gelblich weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus Alkohol und Aether umkrystallisirt wurde. So wurden gelbliche Nadeln gewonnen, die sich bei der Analyse als nach der Formel $C_{11}H_9NO_2$ zusammengesetzt erwiesen.

0.1009 g Substanz lieferten 6.5 ccm feuchten Stickstoff bei 13^0 und 727 mm.

	Gefunden	Berechnet
N	7.28	7.49 pCt.

Die Verbindung löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und wurde aus dieser Lösung durch Wasser scheinbar unverändert wieder ausgefällt. In ihrem Aussehen glich sie dem Methyläther des α-Nitroso-α-naphtols vollständig. Der Schmelzpunkt aber wurde stets etwas niedriger gefunden. Der noch nicht ganz reine Körper schmolz zwischen 60 und 70^0, nach mehrfachem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt bis 85^0. Ueber diese Temperatur aber liess er sich nicht mehr erhöhen. Es kann daher die Identität zwischen den aus α-Naphtol und aus α-Naphtochinon erhaltenen Verbindungen $C_{11}H_9NO_2$ noch nicht mit Sicherheit ausgesprochen werden. Hoffentlich werden weitere Untersuchungen, die nach den Ferien in Angriff genommen werden sollen, Klarheit in diese Sache bringen.

Dass übrigens das Einwirkungsproduct von Methylhydroxylamin auf α-Naphtochinon wirklich die Constitutionsformel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}O\,\alpha\\NOCH_3\,\alpha\end{matrix}\right.$ besitzt, haben wir durch die Reduction desselben mittelst Zinnchlorür nachgewiesen. Wir erhielten hierbei ein Amidonaphtol, dass als α-Amido-α-naphtol $C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\,\alpha\\NH_2\,\alpha\end{matrix}$ angesprochen werden muss, da es bei der Oxydation α-Naphtochinon lieferte, das an seinem Aussehen, dem Geruch und dem Schmelzpunkt 125^0 erkannt wurde.

Von anderen Chinonen haben wir bis jetzt nur das Thymochinon mit salzsaurem Methylhydroxylamin behandet. Das Einwirkungsproduct war ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Eine Analyse wurde bis jetzt noch nicht vorgenommen. Mit Zinnchlorür reducirt, lieferte die Verbindung Amidothymol $C_{10}H_{12}<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

439. Robert Zürrer: Notiz über die Campholensäure.

(Eingegangen am 10. August.)

Die Herren Kachler und Spitzer haben die Identität der von H. Goldschmidt und mir beschriebenen Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$[1]), mit dem von ihnen aus β-Bibromcampher dargestellten Oxycampher in der Weise nachgewiesen, dass sie letztere Verbindung in das Ammonsalz überführten und dieses durch Erhitzen im Rohr in Isocamphoroxim verwandelten[2]). Um die Identität von Campholensäure und Oxycampher ganz sicher zu erweisen, habe ich, veranlasst von Hrn. Prof. Goldschmidt, die aus Camphoroxim gewonnene Campholensäure durch Behandlung mit Salpetersäure in den von Swarts[3]) und von Kachler und Spitzer[4]) beschriebenen Nitrooxycampher, $C_{10}H_{15}NO_4$, übergeführt. Ich verfuhr hierbei genau nach den Angaben von Kachler und Spitzer und erhielt so einen aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung der Analyse zufolge die des Nitrooxycamphers war.

0.2656 g Substanz gaben 16.2 ccm feuchten Stickstoffs bei 19° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	6.62	6.57 pCt.

Den Schmelzpunkt der Verbindung fand ich etwas niedriger als angegeben, nämlich bei 163—164°. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens änderte sich derselbe nicht.

Um über die Identität des von mir erhaltenen Nitrokörpers mit dem aus Oxycampher dargestellten sicher zu sein, stellte ich mir Oxycampher nach der Vorschrift von Kachler und Spitzer[5]) aus β-Bibromcampher dar und behandelte denselben mit Salpetersäure. Das Reactionsproduct glich dem aus Campholensäure erhaltenen auf das Vollständigste, auch der Schmelzpunkt war genau derselbe, nämlich 163—164°. Durch diese Versuche ist für die Identität von Campholensäure und Oxycampher ein neuer Beweis erbracht.

Um über die Constitution der Campholensäure Aufschluss zu erhalten, habe ich das Calciumsalz derselben sowohl für sich, als auch mit ameisensaurem Kalk gemengt der trockenen Destillation unterworfen. Die Hoffnung aber, auf diesem Wege zu einem von der Campholensäure derivirenden Keton, resp. Aldehyd zu gelangen, ging

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2069.
[2]) Diese Berichte XVII, 2400.
[3]) Diese Berichte XV, 2135.
[4]) Diese Berichte XV, 2336.
[5]) Monatshefte 3, 216.

nicht in Erfüllung, vielmehr resultirte bei diesen Versuchen stets ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen.

Was das campholensaure Calcium selbst anbelangt, so habe ich dieses Salz durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von in Wasser suspendirtem Aetzkalk und Campholensäure erhalten. Der entstandene Niederschlag wurde aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt. So wurden lange, glänzende, weisse Nadeln gewonnen, denen der Analyse zufolge die Zusammensetzung $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$ zukommt.

0.1545 g Substanz gaben 0.0561 g $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
Ca	10.69	10.69 pCt.

Das Salz war in Wasser schwer löslich und zersetzte sich beim Kochen mit demselben.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

---

440. Walfried Engel: Ueber ein neues Cumidin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DC.]

(Eingegangen am 10. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann beabsichtigte ich, einige nicht bekannte Mesidinderivate darzustellen; zu dem Zweck stand mir Rohcumidin zur Verfügung, welches aus der Fabrik der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg herstammte. Dieses Material war durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol, welche 24 Stunden bei 20 Atmosphären auf 250° erhitzt wurden, bereitet und bildete eine dunkle, ölige Flüssigkeit. Nach Angabe von Eisenberg[1]) wurde es mit Salzsäure behandelt, die feste Krystallmasse abgepresst, die salzsauren Salze mit Natronlauge übersättigt und Wasserdampf eingeleitet. Das übergegangene fast farblose Oel war leichter als Wasser und wurde nach dem Trocknen mehrmals fractionirt. Die Fraction von ca. 225 bis 227°, welche nach Eisenberg das Mesidin sein sollte, wurde durch ca. 12 stündiges Kochen mit Eisessig in die Acetverbindung übergeführt, die erkaltete feste Krystallmasse durch Pressen von dem noch nicht angegriffenen Oele befreit und aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt; dabei erhielt ich

[1]) Eisenberg, Inaug.-Dissert., Berlin 1882.

wie Eisenberg zwar Acetmesidid, jedoch in so geringer Menge, dass ich mich einer Untersuchnng der rückständigen Mutterlauge zuwandte. Aus ihr liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein constant bei 112° schmelzendes Acetylproduct isoliren. Die nämliche Verbindung krystallisirte aus, als ich Rohcumidin acetylirte, die Krystallmasse abpresste, mit kochendem Wasser auszog und die Lösung erkalten liess. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.58	75.00	74.83 pCt.
H	8.47	9.00	8.59 »

Aus der neuen Acetverbindung, deren Darstellung ausserordentlich viel Zeit in Anspruch nahm, entsteht durch Destillation mit festem Kalihydrat ein neues Cumidin, welches nach mehrmaliger Fractionirung den Siedepunkt 223—224° zeigt.

Das Chlorhydrat hat die Formel $C_9H_{13}N . HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.70	20.38 pCt.

Es ist leicht in Wasser löslich, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure und krystallisirt in weissen Nadeln. Mit Platinchlorid giebt es ein nadelförmiges Platindoppelsalz, welches nicht in Wasser und Aether, und etwas in heissem Alkohol löslich ist, sich aber aus Alkohol nicht umkrystallisiren lässt, da sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Platin trübt.

Das Nitrat ist schwerer löslich als das Sulfat der Base; beide krystallisiren.

Ein Versuch, aus dem Gemenge der Cumidine durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure die neue Base zu isoliren, misslang, da selbst nach langem Stehen nur unbedeutende Mengen sich ausschieden und diese noch mit salpetersauren Salzen anderer Cumidine zu sehr verunreinigt waren.

Ebenso erfolglos blieb der Versuch, die neue Base durch Fractioniren aus Rohcumidin rein darzustellen.

Cumenol, $C_6H_2(CH_3)_3OH$.

Die stark verdünnte Lösung des neuen Cumidins in Schwefelsäure wird nach und nach mit der berechneten Menge Kaliumnitrit unter Kühlung versetzt. Darnach wird erwärmt, das entstandene Cumenol mit Wasserdampf übergetrieben und von ev. vorhandenem Cumidin mittelst Salzsäure befreit.

Im Kolben bleiben gewisse Mengen theerartiger Producte zurück, welche nicht weiter untersucht wurden.

Das ätherische Extract des Destillates hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein öliges Product, welches, über Chlorcalcium getrocknet und durch mehrfaches Fractioniren gereinigt, bei 216 bis 218° siedet.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{12}O$	Gefunden
C	79.41	79.01 pCt.
H	8.82	8.87 »

Auch dieses Phenol giebt wie seine Isomeren mit Eisenchlorid keine Färbung; von letzteren sind die den drei bekannten Cumidinen entsprechenden dargestellt worden, nämlich:

Mesitol[1]), welches bei 68° bis 69° schmilzt und bei 219.5° siedet; Pseudocumenol, welches nach Reuter[2]) bei 60° schmilzt und bei 240° siedet, nach Auwers[3]) ist sein Schmelzpunkt 73°, sein Siedepunkt 232°; endlich ein Pseudocumenol, von Edler[4]) dargestellt, vom Schmelzpunkt 93°.

Mononitroacetcumidid,
$C_6H(CH_3)_3(NO_2).NH.(COCH_3)$.

Die Acetverbindung wird nach und nach, indem man Erwärmung vermeidet, in ca. 5—6 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen und die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit auf Schnee oder in viel kaltes Wasser gegossen; es scheidet sich eine harzige Masse aus, welche aus ihrer alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausfällt und nach mehrfachem Umkrystallisiren in schönen, mattgelben, bei 131° schmelzenden Nadeln anschiesst.

Die Analyse zeigt, dass ein Mononitroacetcumidid vorliegt.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N	12.61	12.80 pCt.

Dasselbe ist in heissem Wasser sehr schwer, in Aether leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Es ist isomer mit Nitroacetmesidid, welches nach Ladenburg[5]) bei 191°, nach Ledoux[6]) bei 182° schmilzt, und mit Nitroacetpseudocumid[7]), welches bei 193—194° schmilzt.

[1]) Biedermann und Ledoux, diese Berichte 8, 59; Ledoux, diese Berichte 8, 250; Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 195, 268.

[2]) Diese Berichte 11, 29.

[3]) Diese Berichte 17, 2976.

[4]) Diese Berichte 5, 630.

[5]) Diese Berichte 7, 1133.

[6]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1875.

[7]) Edler, diese Berichte 18, 629.

Aus dem neuen Mononitroacetproduct wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure ein goldgelber Körper, anscheinend ein Nitrocumidin, erhalten.

Dinitroacetcumidid,
$(NO_2)_2C_6(CH_3)_3NH(C_2H_3O)$.

Nitrirt man das Acetcumidid mit mindestens 20 Theilen rauchender Salpetersäure, so fällt beim Eingiessen der Lösung in viel kaltes Wasser sofort ein fast weisses, krystallinisches Product aus, welches nach mehrfachem Umkrystalliren aus verdünntem Alkohol einen constanten Schmelzpunkt bei 204° zeigt.

Die Analyse ergiebt, dass dieser Körper ein Dinitroacetcumidid ist.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_5$		Gefunden
C	49.44	49.66 pCt.
H	4.87	5.44 »

Dasselbe krystallisirt in fast farblosen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten der Lösung aus.

Von den isomeren Körpern ist nur das entsprechende Derivat des Mesidins dargestellt worden, welches nach Ladenburg[1]) bei 275°, nach Ledoux[2]) bei 276° schmilzt.

Dinitroacetcumidid liefert, mit viel concontrirter Salzsäure gekocht, goldgelbe, feine, nadelförmige Krystalle, welche nicht in Wasser, schwer in Aether, besser in Alkohol und Eisessig löslich sind, bei 78° schmelzen und anscheinend Dinitrocumidin darstellen; sie lösen sich beim Kochen in Salzsäure, fallen aber schon beim Erkalten wieder aus. Dinitromesidin hat den Schmelzpunkt 193—195° [3]).

Monocumylharnstoff, $NH_2 . CO . NHC_6H_2(CH_3)_3$.

Wässrige Lösungen des salzsauren Cumidins und cyansauren Kaliums werden vermischt; sofort fällt ein voluminöser weisser Niederschlag, der in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol, beim Umkrystallisiren aus letzterem in schönen, weissen Nadeln erhalten werden kann. Die Analyse zeigt, dass hier ein Monocumylharnstoff vorliegt.

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	67.40	66.99 pCt.
H	7.87	8.33 »

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 167.

[2]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1875.

[3]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 141, 138; Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 179, 167.

Der Körper zersetzt sich bei etwa 227° ohne zu schmelzen: dabei entwickelt sich Ammoniak und eine weisse Krystallmasse sublimirt, welche nicht in Wasser und Aether und nur in verhältnissmässig grossen Mengen heissen absoluten Alkohols löslich ist.

Der Analyse zufolge ist die neue Substanz

Dicumylharnstoff, $CO[NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.03	76.72 pCt.
H	8.11	8.50 »

Er krystallisirt in schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt über 290° liegt. In der Mesidinreihe ist nur der Dimesitylharnstoff[1]) bekannt.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Cumidin.

In der Absicht, einen Sulfoharnstoff des neuen Cumidins darzustellen, löste ich etwa 5 g der Base mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und erhitzte dieses Gemisch auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler; es entwich langsam Schwefelwasserstoff. Nach 30 Stunden wird der Schwefelkohlenstoff verdunstet; es verbleibt eine dickflüssige, durchsichtige, harzige Masse, die nach 24 stündigem Stehen noch keine Veränderung zeigt; jedoch schieden sich im Laufe des zweiten Tages einige Krystalle aus, worauf die ganze Masse in ca. einer halben Stunde erstarrte. Die prismatischen Krystalle sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol, aus welchem umkrystallisirt sie einen constanten Schmelzpunkt bei 146° zeigen.

Wie eine Schwefelbestimmung ergab, ist diese Substanz ein

Dicumylsulfoharnstoff, $SC.(NHC_6H_2(CH_3)_2$.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2S$	Gefunden
S	10.26	10.32 pCt.

Die mit vorliegendem Körper isomere Verbindung Dimesitylthioharnstoff[1]) schmilzt bei 196°.

Schon beim Kochen mit Wasser zersetzt sich der Dicumylsulfoharnstoff, indem ein anisähnlicher Geruch auftritt. Erhitzt man Dicumylsulfoharnstoff mit concentrirter Salzsäure, so entsteht neben Cumidinchlorhydrat ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Product, welches offenbar ein Cumylsenföl darstellt, da es mit Cumidin zum ursprünglichen Dicumylsulfoharnstoff zusammentritt. Mesitylsenföl[1]) schmilzt bei 64°.

---

[1]) Eisenberg, Inaug.-Dissert., Berlin 1882.

441. C. Engler: Ueber den Gehalt der verschiedenen Erdölsorten an Pseudocumol und Mesitylen.

(Eingegangen am 13. August.)

Eine kurze Notiz dieser Berichte[1]) enthält eine Mittheilung von mir über das Vorkommen von Cumol im pennsylvanischen Petroleum. Die damals eingeleiteten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit zweien meiner Schüler, den HHrn. Dr. J. Bock und J. Levin in meinem Laboratorium gelegentlich auch noch mit anderen Erdölen fortgesetzt und bringe jetzt die Ergebnisse derselben zur Mittheilung. Es kamen dabei Erdölsorten der verschiedensten Abstammung (amerikanisches, russisches, deutsches, galizisches, italienisches) zur Untersuchung und in sämmtlichen gelang es, Cumole in Form von Pseudocumol und Mesitylen nachzuweisen. Wo Rohöle zu erlangen waren, bedienten wir uns dieser, im anderen Fall wurden Brennöle, deren Herkommen jedoch immer genau controlirt wurde, zur Untersuchung genommen.

Das pennsylvanische Erdöl wurde eingehend in Gemeinschaft mit Dr. Bock untersucht. Destillirt man aus gewöhnlichem, käuflichem pennsylvanischem Brennöl den zwischen 170 und 190° siedenden Theil mit Zuhülfenahme einer Sideröhre heraus und schichtet das erhaltene dünne Oel unter wiederholtem Durchschütteln über ein Gemisch von 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4 — 1.5), so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, unter Umständen sogar Gasentwicklung, welche beide, falls sie zu stark werden, durch Abkühlung gemäfsigt werden müssen. Eine zu heftige Oxydationswirkung kann man durch vorheriges Beseitigen der nitrosen Gase aus der Salpetersäure durch Hindurchleiten von Luft verhindern. — Lässt man das mehrmals durchgeschüttelte Gemisch schliesslich ruhig stehen, so tritt Scheidung in zwei Schichten ein und man kann oft schon nach 1—2 Stunden an der Grenze beider Flüssigkeiten die Ausscheidung einer gelblich-weissen, krystallinischen Masse bemerken, die sich durch wiederholtes Schütteln in ihrer Menge noch etwas vermehren lässt. Dieselbe wurde auf Glaswolle abfiltrirt, zur Entfernung der Säuren mit Wasser und verdünnter Sodalösung, zur Beseitigung anhaftender Oele mit kaltem Alkohol gewaschen. Es hinterbleiben gelblich-weisse Kryställchen, welche schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether und Chloroform, relativ leicht löslich dagegen in Benzol sind. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde ein in wohlausgebildeten Nadeln krystallisirendes Product erhalten, welches auch bei wiederholtem Umkrystallisiren immer wieder

[1]) Diese Berichte XII, 2187.

den Schmelzpunkt 167⁰ zeigte und dessen wiederholt vorgenommene Analyse ergab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet nach $C_9H_9(NO_2)_3$
C	42.51	42.63	42.27	—	—	42.35 pCt.
H	3.56	3.48	3.39	—	—	3.52 »
N	—	—	—	16.73	16.65	16.47 »

Hiernach liegt in dem Product ein trinitrirtes Cumol vor. Da jedoch dessen Schmelzpunkt mit keinem der bisher bekannten Trinitrocumole übereinstimmte, glaubten wir trotz constanten Schmelzpunktes dennoch eine Mischung zweier Nitrocumole voraussetzen zu sollen und es gelang uns auch in der That durch Umkrystallisiren aus Benzol wenigstens als einen Componenten das bei 232^0 schmelzende Trinitromesitylen zu isoliren.

Der auffallend constante Schmelzpunkt von 167^0 veranlasste uns, zu versuchen, ob vielleicht ein Gemisch von Pseudocumol und Mesitylen, sowie es aus dem Steinkohlentheer erhalten werden kann, ein analoges Verhalten zeigt. In der That erhält man auch hieraus, wenn man in gleicher Weise arbeitet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, das bei 167^0 schmelzende Gemisch. Auch die Wiederholung dieses Versuches in der Weise, dass Pseudocumol und Mesitylen mit einem Ueberschuss von Petroleumölen, die vorher von aromatischen Kohlenwasserstoffen sorgfältig befreit waren, gemischt wurden, ergab dieselbe, bei 167^0 schmelzende Mischung.

Eine Trennung der beiden zusammen krystallisirenden Trinitrocumole lässt sich übrigens auch dadurch erreichen, dass man dieselben mit einer unzureichenden Menge Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Trinitropseudocumol in Lösung geht, das Trinitromesitylen aber zurückbleibt. Nach dieser Methode liess sich aus dem aus Erdöl erhaltenen Nitrogemisch sowohl das bei 232^0 schmelzende Trinitromesitylen als auch das bei 185^0 schmelzende Trinitropseudocumol isoliren.

Die Menge der in dem käuflichen amerikanischen Brennöl enthaltenen Cumole ist nicht unbedeutend. Ein von uns untersuchtes Petroleum ergab z. B. aus 40 Liter ca. 1 Liter des bei $170-190^0$ siedenden Kohlenwasserstoffgemisches und aus 100 g des letzteren wurden 17.5 g des ungereinigten Trinitrocumolgemisches, entsprechend $8^1/_4$ pCt. Cumol, erhalten. Auf das Brennöl umgerechnet beträgt dies etwas über 0.2 pCt. Pseudocumol und Mesitylen. Bei einer jährlichen Gesammtausfuhr an Brennpetroleum aus den Vereinigten Staaten Nordamerikas von 20 Millionen Centner (à 50 kg), beträgt hiernach die darin enthaltene Menge jenes Cumolgemisches über 2 Millionen Kilogramm.

Durch wiederholte Versuche konnte constatirt werden, dass auch in den zwischen 150—170° und 190—210° siedenden Fractionen, desgleichen auch in den schwersiedenden Theilen des käuflichen Petroleumäthers dieselben aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten sind.

Aus derselben, bei 170—190° siedenden Fraction des pennsylvanischen Erdöles, aus welcher die Cumole so leicht als Trinitroverbindungen zu erhalten sind, lässt sich auch, und fast ebenso leicht, Tribromcumol auf folgende Weise darstellen. Man versetzt ein Gemisch von 50 g jener Fraction und dem gleichen Volumen Alkohol unter Umschütteln tropfenweise mit 50 g Brom. Es tritt Rothfärbung und so starke Erwärmung ein, dass man kühlen muss. Nach 12stündigem Stehen ist die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, von welchen die unterste, dunkler gefärbte, im Wesentlichen nur Alkohol, Wasser, Bromwasserstoff und ganz geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und einer nicht fassbaren festen Bromverbindung enthält, während die obere, heller gefärbte, aus den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffen und verschiedenen Bromverbindungen besteht. Da es sich zeigte, dass Brom weiter energisch auf die letztere Flüssigkeit einwirkte, wurde sie nochmals mit demselben Gewicht Brom versetzt, so dass nun ein Ueberschuss von Brom vorhanden war. Das Product wurde in Aether gelöst, mit Wasser gut ausgeschüttelt, worauf nach Abdestilliren eines Theils des Aethers schon während des Kochens sich weisse Krystallnädelchen ausschieden, die durch sofortiges Erkaltenlassen sich noch vermehrten. Dieselben werden abfiltrirt, am Rückflusskühler in kochendem Aether wieder gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Sie schiessen in über zolllangen, spiessigen, farblosen Krystallen an, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 226° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_9H_9Br_3$
C	30.16	30.09	30.67	—	30.25 pCt.
H	2.72	2.82	2.78	—	2.52 »
Br	—	—	—	67.51	67.23 »

Es liegt sonach ein Tribromcumol und zwar wahrscheinlich das von Fittig[1]) zuerst dargestellte Tribrompseudocumol vor. Ob demselben nicht auch Tribrommesitylen beigemischt ist, lässt sich bei den naheliegenden Schmelzpunkten (225—226° und 224°) nicht mit Sicherheit entscheiden. Alle Versuche, dasselbe weiter zu studiren, scheiterten an seiner ungewöhnlichen Beständigkeit.

Russisch-kaukasisches Erdöl. Die Untersuchung desselben wurde in Gemeinschaft mit Hrn. J. Levin durchgeführt. Das zu den Versuchen verwendete Brennpetroleum entstammte dem der Firma

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 151, 267.

Gebrüder Nobel gehörenden grossen Reservoir zu Illowo (Russland), von welchem aus schon jetzt ein nicht unerheblicher Theil des östlichen Deutschland mit Bakubrennöl versehen wird. Auch hier ergaben hauptsächlich Fraction 170—190°, aber auch die darunter liegenden Theile, erhebliche Mengen der beiden Trinitrocumole. Zur Controle wurde das bei 232° schmelzende Nitroproduct analysirt und ergab:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_9(NO_2)_3$
C	42.44	42.29	—	42.35 pCt.
H	3.60	3.68	—	3.53 »
N	—	—	16.62	16.47 »

Auch als Tribromcumol lässt sich das Pseudocumol in dem kaukasischen Erdöl nachweisen. Der Nachweis gelingt in gleicher Weise wie beim pennsylvanischen Oel. Nach zweimaliger Behandlung mit dem gleichen Gewicht Brom scheiden sich schon direct nicht unbedeutende Mengen der langen, spiessigen Krystallnadeln, die man hier direct abfiltriren und durch Umkrystallisiren reinigen kann, aus.

Die Menge der in dem Bakubrennöl enthaltenen Cumole scheint etwas geringer als in dem pennsylvanischen zu sein, indem ein Versuch mit Fraction 170—190° nur 0.53 pCt. Trinitropseudocumol und 0.63 g Trinitromesitylen ergab, oder ca. 0.6 pCt. der beiden Cumole. Da bei vorliegendem Versuch aus 7 Theilen Brennöl 1 Theil jener Fraction erhalten wurde, so beträgt der Gehalt desselben an Cumolen nur gegen 0.1 pCt.

In ähnlicher Weise wurde auch noch in anderen Erdölsorten von sicher constatirter Abstammung Pseudocumol und Mesitylen nachgewiesen. Nicht immer jedoch wurde die Trennung des bei 167° schmelzenden Gemisches der beiden Trinitroverbindungen durchgeführt, vielmehr begnügten wir uns meist damit, dieses eigenthümliche Mischproduct aus der zwischen 170—190° siedenden Fraction darzustellen. So zeigten noch deutlichen Gehalt an genannten Cumolen:

Das elsässische Erdöl (Rohöl), bezogen aus den Werken zu Pechelbronn und zu Schwabweiler im Unterelsass,

das galizische Erdöl (Rohöl), aus den Petroleumwerken Lucasiewicz in Tarnow,

das italienische Erdöl (Rohöl), aus den Minen der italienischen Petroleumgesellschaft zu Terro di Lavoro.

Nach diesen Resultaten darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die Cumole und mit diesen selbstverständlich auch noch andere Homologe des Benzols in allen Erdölen vorkommen. Die Menge derselben in den Rohölen dürfte in Berücksichtigung des Umstandes, dass bei der Raffination durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein Theil der aromatischen Kohlenwasserstoffe

in die Sulfosäuren übergeht und so beseitigt wird, eher grösser denn kleiner sein, als in den untersuchten Brennölen.

Ueber andere Bestandtheile des Erdöls, von denen wir beispielsweise das Nonan im russisch-kaukasischen und im elsässischen Oel mit Sicherheit nachweisen konnten, soll in einer weiteren Mittheilung berichtet werden.

Chem.-techn. Laborator. d. techn. Hochschule Karlsruhe.

---

442. C. Engler: Ueber die directe Bildung des Orthonitroacetophenons bei Nitriren des Acetophenons.

(Eingegangen am 13. August)

Durch die ergebnissreichen Untersuchungen Baeyer's über die Verbindungen der Indigogruppe sind u. A. auch die nahen Beziehungen des Acetophenons zum Indigblau festgestellt worden und es ist ihm insbesondere gelungen, einen bequemen und sicheren Weg zur Ueberführung des Orthonitro-Acetophenons in Indigblau aufzufinden. In einer Mittheilung auf der Freiburger Naturforscher-Versammlung (1883) habe ich die Resultate meiner Versuche über die directe Bildung von *o*-Nitroacetophenon beim Nitriren des Acetophenons mitgetheilt, da jedoch die betreffende Mittheilung, ausser in kurzer Notiz der Chem. Zeitung, in den chemischen Fachzeitschriften keine Aufnahme gefunden hat, die directe Bildung des *o*-Nitroacetophenons aber im Hinblick auf seine immerhin schwierige und umständliche Bereitung mittelst Natriumacetessigesters einiges Interesse beanspruchen darf, theile ich die früher erhaltenen Resultate in Verbindung mit denjenigen, welche bei Wiederaufnahme des Studiums der Acetophenonderivate in meinem Laboratorium bis jetzt erhalten worden sind, mit.

Nitrirt man Acetophenon in kleinen Portionen von 5—10 Gramm unter schwacher Erwärmung auf 30—40° nach der von mir in Gemeinschaft mit Emmerling [1]) beschriebenen Methode, so resultirt ein syrupöses Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung (letztere nimmt, wie ich mich überzeugte, erhebliche Mengen von Meta- und Orthonitrobenzoësäure auf), selbst beim Stehen in der Kälte erst nach längerer Zeit (8—14 Tage) krystallinisches *m*-Nitroacetophenon ausscheidet. Lässt man das von den Krystallen mittelst

[1]) Diese Berichte III, 886.

ganz wenig Aether getrennte Oel stehen, so wiederholt sich auch die Ausscheidung von Metanitroacetophenon, bis endlich eine syrupöse Flüssigkeit resultirt, aus der sich nichts mehr in fester Form ausscheiden lässt. Die Bildung dieses öligen Nitroproductes in reinem Zustande ist immerhin noch an einige Zufälligkeiten geknüpft, die bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnten. Insbesondere entsteht leicht ein Oel, welches im Verhältniss zur Formel des Nitroacetophenons zu wenig Kohlenstoff und zuviel Stickstoff aufweist, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_6H_4NO_2 . CO . CH_3$
C	57.14	57.04	—	58.18 pCt.
H	4.55	4.44	—	4.24 »
N	—	—	9.97	8.48 »

Bei einer in ganz gleicher Weise nitrirten Portion zeigte dagegen das Oel fast genau die Zusammensetzung des Nitroacetophenons

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C	57.65	57.88	—	pCt.
H	4.31	—	—	»
N	—	—	9.06	»

Jener zu hohe Stickstoff- und zu geringe Kohlenstoffgehalt dürfte wohl auf Anwesenheit von etwas Dinitroacetophenon, welches sich in der Wärme jedenfalls leicht bilden kann, zurückzuführen sein.

Dass übrigens in dem erhaltenen Oel erhebliche Mengen Orthonitroacetophenon enthalten sind, konnte auch noch durch die Oxydation mittelst übermangansauren Kalis zu *o*-Nitrobenzoësäure genau nach der Nölting'schen Methode mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die ausgeschiedene Nitrobenzoësäure wurde in die Barytsalze verwandelt, deren wässerige Lösung beim Erkalten zunächst die characteristischen warzenförmigen Krystalle des *m*-nitrobenzoësauren Baryums ausschied, während die Mutterlauge nach dem Einengen auf ein kleines Volumen beim freiwilligen Verdunsten an der Luft wohlausgebildete Tafeln des *o*-nitrobenzoësauren Baryts ergab. Ausser durch charakteristische Krystallform und ausserordentliche Löslichkeit in kaltem Wasser wurde die Identität des Salzes auch noch durch die Analyse festgestellt. Zwei Wasserbestimmungen ergaben 9.92 und 10.48 pCt., zwei Baryumbestimmungen 29.22 und 29.32 pCt. Die Formel des *o*-nitrobenzoësauren Baryts $[C_6H_4NO_2 . CO_2]_2Ba + 3H_2O$ verlangt 10.33 pCt. Wasser und 29.20 pCt. Baryum.

Die aus der kalt gesättigten Lösung mit concentrirter Salpetersäure gefällte *o*-Nitrobenzoësäure krystallisirte aus heissem Wasser in den charakteristischen langen, spiessigen, fast farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 146° (uncorr.) gefunden wurde.

In dem Oxydationsproduct waren ungefähr 30 pCt. vom Gewicht des angewandten Oeles an *o*-Nitrobenzoësäure enthalten. Ich vermuthe jedoch, dass das Oel selbst weit mehr des *o*-Nitroacetophenons enthält, dass jedoch bei der Oxydation ein erheblicher Theil der Orthoverbindung zerstört wird oder doch in Säure anderer Stellung übergeht. Jedenfalls ist durch die obigen Versuche ausser Zweifel gestellt, dass beim directen Nitriren des Acetophenons erhebliche Mengen von *o*-Nitroacetophenon gebildet werden können.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium d. techn. Hochschule.

---

443. C. Engler und E. Hassenkamp: Ueber einige Derivate des Dibromacetophenons.

(Eingegangen am 13. August.)

Das Dibromacetophenon erhält man am bequemsten durch allmäligen Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig gelösten Acetophenon, Erwärmen der vorher kalt gestandenen Mischung auf 65—70° und Einguss in kaltes Wasser. Die zuerst als ölige Masse sich ausscheidende Bromverbindung erstarrt nach kurzer Zeit zu krystallinischen Kuchen und kann durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther leicht rein erhalten werden. Ausbeute ca. 80 pCt. der berechneten.

Das Dibrommetanitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$, stellt man durch Eintragen der Dibromverbindung in Salpetersäure von mindestens 1.4 specifisches Gewicht dar, und da die Reaction sehr leicht weiter geht, namentlich sehr leicht Nitrobenzoësäure gebildet wird, nimmt man die Einwirkung am Besten in kleinen Portionen vor. Das Product wird in kaltes Wasser gegossen und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelblich gefärbten, tafelförmigen bei 59° schmelzenden Krystallen resultirt. Eine Brombestimmung ergab 49.22 pCt. (berechnet 49.53 pCt.)

Ausser in Alkohol löst sich die neue Verbindung in Aether und Benzol leicht auf, sie kann auch durch Lösen von einem Molekül Monobrommetanitroacetophenon in Eisessig und Zusatz von einem Molekül Brom unter Erhitzung im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 100° C. erhalten werden, wodurch zugleich, da die Metastellung der Nitrogruppe in der Monobromverbindung feststeht, nachgewiesen ist,

dass auch die neue Dibromverbindung die Nitrogruppe in der Metastellung enthält. Ueber einige Derivate dieser neuen Verbindung hoffen wir demnächst berichten zu können.

Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon. Trägt man Dibromacetophenon in concentrirtes alkoholisches Ammoniak ein und überlässt die Mischung einige Tage sich selbst, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst roth, dann dunkelbraun und scheidet eine bedeutende Menge roth gefärbter Krystalle von Bromammonium ab. Da die Lösung stark nach Bromoform roch und wir eine Mitwirkung des Alkohols befürchteten, wurde wässeriges Ammoniak direct auf das feste Dibromacetophenon zur Einwirkung gebracht, wobei sich jedoch zeigte, dass in Folge Ueberlagerung einer neuen festen Verbindung die inneren Theile des Dibromids der Einwirkung entgingen. Deshalb wurde dann schliesslich das Dibromacetophenon in Benzol gelöst und mit starkem wässrigem Ammoniak unter oft wiederholtem Schütteln in emulsionsartiger Mischung erhalten. Unter Gelbfärbung schieden sich aus der Flüssigkeit allmählich goldgelbe Blättchen aus, die nach Trennung der beiden Schichten in dem Benzol suspendirt blieben und in diesem von der wässerigen Schicht mittelst Scheidetrichter getrennt werden konnten.

In dem von den gelben Blättchen abfiltrirten Benzol, das ebenfalls einen stark an Bromoform erinnernden Geruch besitzt, ist eine harzartige Substanz gelöst, aus der wir bis jetzt keinen einheitlichen Körper isoliren konnten. Die wässerige Flüssigkeit enthält einen durch Eindampfen in schönen Krystallen zu erhaltenden Körper, der sich nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten, auch nach ausgeführter Analyse (gefunden 69.32 pCt. Kohlenstoff, 6.05 pCt. Wasserstoff und 11.5 pCt. Stickstoff) als Benzamid erwies. Die Bildung dieses Körpers verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO\,.\,CHBr_2 + NH_3 = C_6H_5CO\,.\,NH_2 + CH_2Br_2.$$

Jene nach Bromoform riechende Substanz wäre demnach Methylenbromid. Haben wir diesen Körper wegen seines dem Benzol so nahe kommenden Siedepunktes auch nicht vollkommen rein darstellen können, so spricht doch der hohe Bromgehalt in Verbindung mit dem eigenthümlichen Geruch und die Entstehung grosser Mengen Benzamid für den theilweisen Verlauf der Reaction in angedeuteter Richtung.

Die in kaltem Benzol und in Wasser unlöslichen gelben Blättchen, sind auch in Aether, Chloroform und anderen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich, lassen sich jedoch aus heissem Alkohol umkrystallisiren und zeigen dann schliesslich einen Schmelzpunkt von 191—192°.

Bei der Analyse wurde

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{12}N_2O$
C	77.58	77.71	—	77.41 pCt.
H	5.09	5.04	—	4.83 »
N	—	—	10.84	11.29 »

Forer[1]) hat Anfangs dieses Jahres durch Reduction aus dem Indirubin eine Substanz der gleichen Zusammensetzung, das Indileucin, dargestellt. Diese gleiche Zusammensetzung und auch das ähnliche Verhalten gegen verschiedene Reagentien, besonders aber der Umstand, dass das Indileucin vom Indol abgeleitet werden kann, während der neue Körper in naher Beziehung zum Isoindol steht, veranlassten uns demselben vorerst den Namen Isoindileucin bei zu legen.

Das Isoindileucin besitzt nur schwach basischen Charakter, wird von verdünnten Säuren kaum angegriffen, löst sich dagegen in concentrirten in der Wärme mit gelber Farbe auf und scheidet sich dann beim Erkalten meist in Form salzartiger durch Wasser leicht zersetzbarer Verbindungen wieder aus. Eine charakteristische Reaction besteht in der prachtvoll carminrothen Färbung, welche durch Zusatz von Phenol zu seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Pikrinsaures Isoindileucin, $C_{16}H_{12}N_2O[C_6H_2(NO_2)_3OH]+H_2O$, entsteht durch Vermischen gleicher Theile Isoindileucin und Pikrinsäure in Eisessig, Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung und Wiederauflösung durch Erhitzen; nach einigen Tagen scheiden sich schöne gelbe Nadeln aus, die bei 150° schmelzen. Bei 110—115° getrocknet, ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	55.27	55.34 pCt.
H	3.39	3.14 »

Beim Trocknen über 110° ergaben drei Proben einen Verlust von 3.8 pCt., 3.75 pCt. 3.57 pCt., was einem Molekül Wasser (berechnet 3.75 pCt.) entspricht.

Methylisoindileucin erhält man durch Erhitzen von Isoindileucin im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssigem Jodmethyl unter Zusatz von alkoholischer Kalilauge auf 100—110°. Nach dem Ausschütteln mit Wasser und Verjagen des überschüssigen Jodmethyls bleibt eine krystallinische Masse, aus der man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen erhält. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. nach d. Formel $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$
C	77.43	77.86 pCt.
H	5.46	5.34 »

---

[1]) Diese Berichte XVII, 977.

Die neue Monomethylverbindung schmilzt bei 115°, ist leicht löslich in Aether, verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie zeigt die oben erwähnte Phenolreaction nicht mehr. Jodmethyl wirkt nicht weiter darauf ein.

Hydroisoindileucin. Um einen weiteren Anhaltspunkt für die Constitution des Isoindileucins zu gewinnen wurde dasselbe in alkoholischer Lösung einer Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Aus der mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung erhielten wir durch Fällung mit Kalilauge einen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärben mit Thierkohle in nicht ganz weissen krystallinischen Blättchen erhalten wurde.

Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Ber. nach d. Formel $C_{16}H_{14}N_2O$
C	76.50	76.80 pCt.
H	5.72	5.60 »

Dieses Hydroisoindileucin löst sich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform u. s. w., schmilzt bei 160° unter beginnender Zersetzung und entwickelt beim weiteren Erhitzen einen auffallenden Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe, in verdünnten Säuren nur schwer auf und bildet überhaupt keine krystallisirenden Salze. Durch Oxydation mit Chromsäure geht es wieder in das Isoindileucin über.

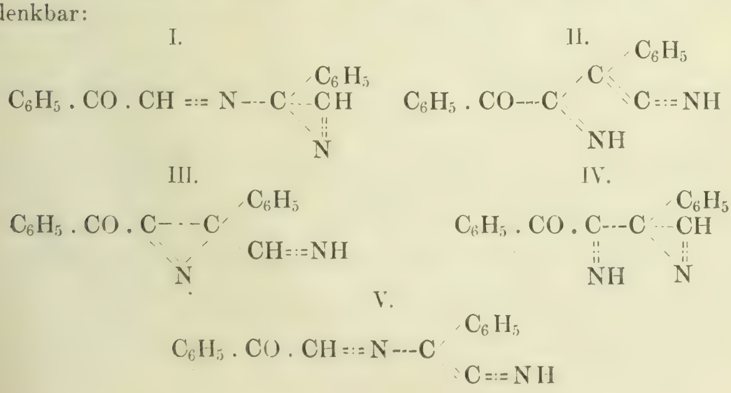
Bei Bestimmung der Constitution des Isoindileucins gehen wir von der zunächst liegenden Annahme aus, dass sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon zuerst ein Imidkörper bildet:

$$C_6H_5CO \,.\, CHBr_2 + NH_3 = 2HBr + C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH : NH.$$

Durch Condensation zweier Moleküle dieses Imidokörpers unter Austritt von einem Molekül Wasser bildet sich dann das Isoindileucin.

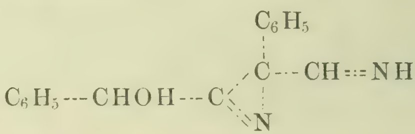
$$2(C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH : NH) = H_2O + C_{16}H_{12}N_2O.$$

Für dieses letztere sind nun aber die folgenden 5 Structuren denkbar:

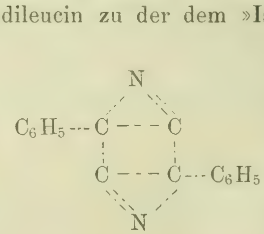


Dafür, dass noch ein Ketonsauerstoff vorhanden ist, sprechen Bildungsweise und Zusammensetzung des Hydroisoindileucins, sowie die leichte Rückbildung des Isoindileucins aus demselben durch Oxydationsmittel.

Gegen Formel I. sprechen die salzartigen Verbindungen, die das Isoindileucin noch bildet, sowie der Eintritt von CH_3 beim Behandeln mit Jodmethyl. Gegen Formel II. und V. mit doppelter Kohlenstoffbindung spricht das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff und insbesondere die Rückbildung des Isoindileucins aus dem erhaltenen Reductionsprodukt durch Chromsäure. Welche der beiden noch verbleibenden Formeln III. und IV. dem Isoindileucin zukommt, können wir noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Die Bildungsweise des Möhlau'schen Diphenyldisoindols spricht immerhin dafür, dass auch bei der Bildung des Isoindileucins die Condensation unter Zusammentritt des Sauerstoffs des einen mit dem Imidwasserstoff des anderen Ketonimids vor sich gegangen ist, und dass demselben also die Formel III zukommt. In dieser letzteren findet das ganze chemische Verhalten des Isoindileucius — Verhalten gegen Säuren, Bildung des Monomethylderivats, der Pikrinsäureverbindung — seine Erklärung. Die Constitution des Hydroisoindileucins wäre dann folgerichtig durch die folgende Formel ausgedrückt:



Unsere Versuche, durch weitere Abspaltung von einem Molekül Wasser von dem Isoindileucin zu der dem »Isoindol« entsprechenden Verbindung



zu gelangen, hatten bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg. Bei Behandlung mit Chlorzink, mit Phosphorsäureanhydrid, auch mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei über 200° wurde neben harzigen Producten immer wieder unzersetztes Isoindileucin erhalten. Dagegen erhält man bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Dibromacetophenon im zugeschmolzenen Rohr und bei höherer Temperatur neben viel Benzamid hauptsächlich die harzigen Nebenproducte, aber nicht den gesuchten Körper.

Da wir im hiesigen Laboratorium mit weiteren Arbeiten über Derivate des Dibromacetophenons beschäftigt sind, insbesondere auch beabsichtigen demnächst über Derivate des Nitrobromacetophenons Mittheilung zu machen, bitten wir uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu reserviren.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium d. techn. Hochschule.

---

444. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin.

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge einer im Journ. f. prakt. Chem. (1885, p. 48) erschienenen vorläufigen Notiz C. Beyer's »über ein Homologes des Chinolins« und einer erst kürzlich erfolgten Patentanmeldung betreffend »die Darstellung blauer Farbstoffe durch Oxydation der Condensationsproducte aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin« sehen wir uns veranlasst, die Resultate in der Kürze mitzutheilen, welche wir in weiterer Verfolgung einer schon früher in Gemeinschaft mit H. Heine[1]) von dem einen von uns sowie auf Veranlassung des letzteren von M. Pauly[2]) ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Aceton auf Anilin erhalten haben. Es war zunächst unsere Absicht, über die damals aufgefundene Base uns näheren Aufschluss zu verschaffen. Trotzdem wir aber bei unseren neuerdings ausgeführten Versuchen eine auf die Formel $(CH_3)_2 . C . N . C_6H_5$ gut stimmende Analyse eines schwefelsauren Salzes erhalten haben, glauben wir doch mit Aufstellung einer definitiven Constitutionsformel für die Base noch zurückhalten zu sollen und bringen die folgenden Resultate über die Bildung von Chinolinkörpern, ohne damit die wohlberechtigten Prioritätsansprüche C. Beyer's beeinträchtigen zu wollen, insbesondere deshalb gerade jetzt, weil der Eine von uns durch eine über $^1/_4$ Jahr sich erstreckende Studienreise daran verhindert sein wird, diesen Gegenstand mit wünschenswerther Raschheit verfolgen zu können.

1 Mol. salzsaures Anilin wurde mit 2 Mol. Aceton mit oder ohne Condensationsmittel, als welche wir Aluminiumchlorid, Phosphorchlorür etc. zur Anwendung brachten, ca. 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Die

---

[1]) Diese Berichte VI, 642.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 187, 220.

Röhren zeigten starken Druck und das beim Oeffnen entweichende Gas erwies sich bei der Analyse als fast reines Sumpfgas.

8 ccm desselben mit 16 ccm Wasserstoff und 165 ccm Luft vermischt, im Hempel'schen Apparat zur Explosion gebracht, ergab eine durch das Gas verursachte Volumverminderung im einen Fall von 23.2 in einem anderen von 23.4 ccm, während für Sumpfgas sich 24 ccm berechnen.

Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und damit einige Stunden gekocht. Aus der von dem ausgeschiedenen theerigen Rückstand, welcher Condensationsproducte des Acetons und schwach basische Substanzen enthält, abfiltrirten wässrigen Lösung erhält man durch fractionirte Fällung mit Natronlauge zunächst eine rothbraune Base, aus welcher Farbstoffe erhalten werden können, dann eine Abscheidung, welche die noch näher zu beschreibende Chinolinbase enthält und schliesslich noch unverändertes Anilin. Die in der mittleren Fraction enthaltene basische Substanz kann man entweder erst mit Wasserdämpfen übertreiben und so von den noch höher siedenden Basen trennen, oder einfach durch Aufnahme mit Aether und Verjagen des letzteren fractionirt destilliren. Aus dem von 250—280° übergehenden Theil erhält man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Ausscheidung des schwefelsauren Salzes der neuen Chinolinbase, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol zu reinigen ist. Man kann statt dessen auch durch Zusatz von Chromsäure die noch beigemischten Verunreinigungen zerstören und erhält dabei das in kaltem Wasser schwer lösliche Chromat.

Auch aus dem zwischen 280—300° siedenden Fractionstheil lässt sich noch etwas schwefelsaures Salz der neuen Base gewinnen. Dasselbe erscheint jedoch durch geringe Verunreinigungen, welche sich auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht entfernen lassen, gefärbt. Aus diesen Rückständen dieser beiden Fractionen erhielten wir eine aus Aether in Blättern krystallisirende basische Substanz, deren Salze wenig Krystallisationsvermögen haben.

Auch in den niederen Fractionen von 200—250° sind Condensationsproducte des Acetons mit Anilin enthalten, welche ziemlich schwierig von dem noch beigemengten Anilin und den höheren Basen zu trennen sind. Ein aus der Fraction von 235—240° dargestelltes schwefelsaures Salz, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, enthält möglicherweise oben erwähnte, von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit H. Heine dargestellte Verbindung; einen sicheren Schluss lassen jedoch die bisher ausgeführten Elementaranalysen noch nicht zu. — Da wir vermutheten, dass das Aceton erst in Mesityloxyd übergehe, ehe es durch Einwirkung auf Anilin einen Chinolinkörper bildet, wurde auch Mesityloxyd direct auf Anilin zur Einwirkung gebracht. In der That erhält man auch hierbei und zwar durch Erhitzen molekularer Mengen

von Mesityloxyd und von salzsaurem Anilin im zugeschmolzenen Rohr auf 130° die gesuchte Base. Die Ausbeute ist hierbei eine ungleich bessere.

Das saure, chromsaure Salz, $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, ist die charakteristischste Verbindung der neuen Chinolinbase, die wir bisher gefunden haben; in kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus heisser, nicht zu concentrirter, wässeriger Lösung bei langsamer Abkühlung in centimeterlangen, feinen Nadeln von hellorangegelber Farbe, aus concentrirteren Lösungen und bei rascherer Abkühlung bildet es concentrisch gruppirte, flache Krystallnadeln. Es zersetzt sich beim Stehen an der Luft etwas, ebenso beim Erhitzen. Da sowohl die freie Base als auch das schwefelsaure und das salzsaure Salz in Folge der Ausscheidung coksartiger Kohle sehr schwierig verbrennen, wurde das chromsaure Salz der Elementaranalyse unterzogen, welche folgende Resultate ergab:

Berechnet für		Gefunden			
$(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$		I.	II.	III.	
C	49.53	49.34	49.28	—	pCt.
H	4.50	4.75	4.74	—	»
N	5.25	—	—	5.53	»

Das saure, schwefelsaure Salz, $C_{11}H_{11}NH_2SO_4$, ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich, schwer löslich in Weingeist. Es krystallisirt ohne Krystallwasser in concentrisch gruppirten Nadeln und schmilzt unter vorhergehender theilweiser Zersetzung bei 225—228°. Zwei Schwefelsäurebestimmungen des bei 110° getrockneten Salzes ergaben:

	I.	II.
H_2SO_4	38.38	38.37 pCt.

was hinreichend genau mit der Formel $C_{11}H_{11}NH_2SO_4$, welche 38.43 pCt. verlangt, übereinstimmt. Auch die bei der Elementaranalyse gefundenen Wasserstoffmengen (4.9 und 4.7 pCt.) stimmen ausreichend mit der aus obiger Formel berechneten (5.09 pCt.) überein. Dagegen ergaben die Kohlenstoffbestimmungen aus schon oben angeführtem Grunde zu wenig Kohlenstoff und keine unter sich übereinstimmenden Resultate.

Das salzsaure Salz, $C_{11}H_{11}NHCl$, erhält man am besten rein durch Sublimation einer zur Trockne verdampften, wässerigen Lösung. Es bildet dabei sehr schöne, fein verästelte, flache Krystallnadeln, die sich in Wasser und in Weingeist leicht lösen. Ein sublimirtes und aus Weingeist umkrystallisirtes Salz ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NHCl$		Gefunden
Cl	18.86	18.78 pCt.

Die aus dem schwefelsauren Salz mittelst Natronlauge ausgeschiedene freie Base bildet eine schwach gelblich gefärbte, verhältnissmässig dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die einen dem Chinolin sehr ähnlichen Geruch besitzt und bei 263—265° (uncorr.) siedet. Alle ihre Salze besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.

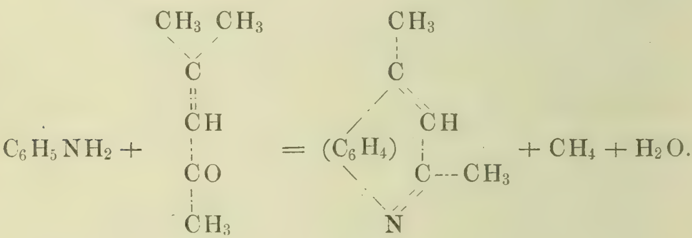
Beim Erwärmen des schwefelsauren Salzes mit dem vierfachen Gewicht 10procentiger, rauchender Schwefelsäure bildet sich eine in Nadeln krystallisirende Sulfosäure.

Die Bildung der neuen Base geht aller Wahrscheinlichkeit nach unter Einwirkung zweier Moleküle Aceton auf ein Molekül Anilin vor sich:

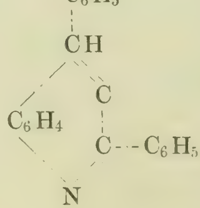
$$C_6H_5NH_2 + 2C_3H_6O = C_{11}H_{11}N + CH_4 + 2H_2O.$$

Für den Verlauf der Reaction nach dieser Gleichung spricht unter Anderem auch das Auftreten jener relativ grossen Menge Sumpfgas, die wir nachgewiesen haben.

Zur Aufklärung der Constitution der neuen Base ist ganz besonders ihre Bildung durch Einwirkung von Mesityloxyd auf Anilin geeignet, indem für diese die folgende Reactionsgleichung als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden muss:



Demnach muss die Base als ein im Pyridinkern dimethylirtes Chinolin und zwar höchst wahrscheinlich als das α-γ-Dimethylchinolin betrachtet werden. Auch bei der Einwirkung von Acetophenon auf Anilin ist es uns gelungen, eine in Gestalt ihres Sulfates gut krystallisirende Verbindung zu isoliren, deren Constitution, falls die Reaction in analoger Weise wie beim Aceton verläuft, die eines diphenylirten Chinolins,



sein müsste. Hierüber sowohl, als auch über die oben erwähnte neben dem Dimethylchinolin entststehende Substanz und über einige weitere bereits begonnene Versuche möchten wir uns spätere Mittheilung vorbehalten.

Chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

445. F. Raschig: Einwirkung des Broms auf Dimethylamin.

(Eingegangen am 13. August.)

Setzt man einen Ueberschuss von Bromwasser zu Dimethylaminlösung, so fällt ein schön gelber, voluminöser Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und leicht abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen schon bei etwa 60^0 unter Entwickelung von Bromdämpfen, verflüchtigt sich unter Verbreitung eines bromartigen Geruches schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark, so dass grössere Mengen über Nacht vollständig verschwunden sind, und konnte daher nur in der Weise zur Analyse fertig erhalten werden, dass die gelbe, mit Wasser ausgewaschene Masse auf poröse Thonplatten gestrichen und in einen Schwefelsäureexsiccator gebracht wurde, den man $^1/_2$ Stunde hindurch fortwährend evacuirte. Es hinterbleibt ein vollkommen trockenes Pulver, dessen Analysen gelingen, wenn man mit dem Wägen und Einführen in die Verbrennungsröhre schnell vorgeht.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_2H_{10}NBr_3O_2$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	7.12	—	—	—	7.50 pCt.
H	3.06	—	—	—	3.12 »
N	—	4.18	—	—	4.38 »
Br	—	—	74.62	74.86	75.00 »

Die vom gelben Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben überschüssigem Brom noch bromwasserstoffsaures Dimethylamin; das beim Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 110^0 zurückbleibende, sehr hygroskopische Salz enthielt 62.68 pCt. Br (berechnet für $(CH_3)_2NH_2Br$: 63.48 pCt.).

Dampft man Niederschlag wie Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid zur Trockne, trennt den Ueberschuss von Platinchlorid durch

Waschen mit stark ätherhaltigem Alkohol von dem entstandenen Doppelsalz und glüht letzteres, so erhält man nahezu gleiche Mengen von Platin; die Lösung enthält also ebenso viel Stickstoff wie der gelbe Absatz.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass die Einwirkung des Broms auf Dimethylamin nach der Gleichung:

$$2(CH_3)_2NH + 4Br + 2H_2O = C_2H_{10}NBr_3O_2 + (CH_3)_2NH_2Br$$

erfolgt.

In Salzsäure ist die gelbe Substanz leicht löslich, Dampft man die Lösung mehrere Male mit Salzsäure zur Trockne, so hinterbleibt chlorwasserstoffsaures Dimethylamin; das bei 110° getrocknete Salz enthielt 42.98 pCt. Cl, berechnet 43.64 pCt. Stellt man den Versuch in der Weise an, dass man eine unbestimmte Menge der gelben Verbindung in sehr verdünnter Salzsäure löst und in einem bestimmten Volumen der Flüssigkeit den Stickstoff als Platinverbindung, in einem anderen durch Versetzen mit Jodkaliumlösung und Titriren mit unterschwefligsaurem Natron das freie Halogen bestimmt, so findet man auf 1 Atom Stickstoff 4 Atome Halogen (gefunden 4.09). Die Umsetzung mit Salzsäure entspricht also der Gleichung:

$$C_2H_{10}Br_3NO_2 + 2HCl = (CH_3)_2NH_2Cl + 3Br + Cl + 2H_2O.$$

Aus dieser leichten Ueberführbarkeit in Dimethylamin geht hervor, dass die Substanz nur das Imidwasserstoffatom durch Brom substituirt enthält; ihre Constitution ist also die eines Dimethylamintribromids, $(CH_3)_2NBr_3 + 2H_2O$, oder vielleicht noch besser

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ H_2\end{matrix} > N < \begin{matrix}Br_3 \\ (OH)_2\end{matrix}.$$

Nimmt man letztere Formel an, so erscheint der Körper als Analogon zu dem charakteristischen Tetramethylammoniumpentajodid, als eine Verbindung des Stickstoffs mit 4 elektropositiven und 5 elektronegativen Radikalen.

Freilich wohnt ihm die Beständigkeit jener Jodverbindung nicht inne. Der getrocknete Körper zerfliesst in geschlossenen Gefässen über Nacht zu einer freies Brom enthaltenden, braunen Flüssigkeit; Alkalien wie Säuren zersetzen ihn sofort, Ammoniak unter Stickstoffentwickelung. Nur unter Wasser hält er sich mehrere Tage, zersetzt sich aber schliesslich auch unter Gasentwickelung. In Alkohol und Aether ist das Dimethylamintribromid löslich, in Wasser sehr wenig.

Bei der Darstellung des Dimethylamintribromids bemerkt man, dass die zuerst zugesetzten Mengen Bromwasser vollständig entfärbt werden bis zu einem gewissen Punkt, wo dann Gelbfärbung und Fällung eintritt. Arbeitet man mit bekannten Mengen von Lösungen von bestimmtem Gehalt, so findet man, dass keine Fällung erfolgt, bevor nicht auf jedes Molekül Dimethylamin ein Atom Brom zuge-

setzt ist. Dies Verhalten kann durch jede der folgenden Gleichungen Ausdruck finden:

$$2(CH_3)_2NH + Br_2 = \underset{HBr}{(CH_3)_2N} - \underset{HBr}{N(CH_3)_2}$$

oder

$$2(CH_3)_2NH + Br_2 + H_2O = (CH_3)_2NH_2OBr + (CH_3)_2NH_2Br.$$

Da ein Zusatz von Salzsäure zu der entfärbten Lösung Brom in Freiheit setzt, ist die Gültigkeit der zweiten Gleichung anzunehmen. Setzt man also Bromwasser zu einer Lösung von Dimethylamin, so entstehen zuerst unterbromigsaures und bromwasserstoffsaures Dimethylamin, und erst auf weiteren Bromzusatz geht ersteres in das beschriebene gelbe Bromadditionsproduct über.

Berlin. Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

---

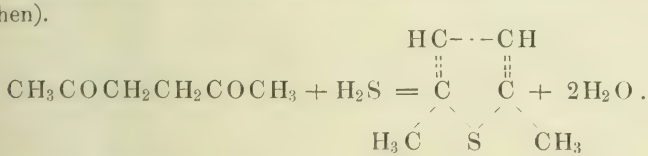
446. C. Paal: Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 13. August.)

Das Acetophenonaceton geht, wie ich in meiner ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand nachwies, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff (P_2S_5) in Phenylmethylthiophen, bei Einwirkung von Ammoniak in Phenylmethylpyrrol über.

Ebenso verhält sich das dem erwähnten Doppelketon analog constituirte Acetonylaceton[2]). Lässt man Phosphortri- oder Pentasulfid auf dasselbe einwirken, so liefert es glatt Thioxen (Dimethylthiophen).

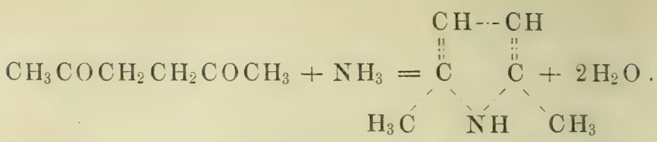


Alkoholisches Ammoniak erzeugt aus dem Diketon Dimethylpyrrol.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 367.

[2]) Diese Berichte XVIII, 58.



Das synthetische Dimethylthiophen zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem vor Kurzem von J. Messinger[1]) aus dem Xylol des Handels isolirten Thioxen. Ob es in der That mit letzterem identisch ist, kann ich noch nicht mit Sicherheit sagen.

Das aus dem Acetonylaceton dargestellte Dimethylpyrrol erwies sich identisch mit dem von Weidel und Ciamician[2]) aus dem animalischen Theer und von L. Knorr[3]) aus der Dimethylpyrroldicarbonsäure erhaltenen Pyrrolderivat.

Thioxen, C_6H_8S.

3 Theile Acetonylaceton werden mit 2 Theilen feingepulvertem Phosphorpentasulfid (oder P_2S_3) im Einschmelzrohr ungefähr eine Stunde auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Thioxen als fast farblose Flüssigkeit auf dem überschüssigen Schwefelphosphor aus und wird von letzterem abgegossen. Es enthält beträchtliche Mengen Schwefel gelöst, von welchem man es durch Destillation befreit. Nach nochmaliger fractionirter Destillation über Natrium erhält man ungefähr 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an vollkommen reinem Thioxen.

In reichlicher Menge entsteht dasselbe auch beim Kochen von Acetonylaceton mit Schwefelphosphor am Rückflusskühler. Das Thioxen stellt eine farblose, leicht bewegliche und leichtflüchtige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruche dar, welche bei 134—135° (uncorrig.) siedet. Mit Isatin und Schwefelsäure liefert es eine in der Kälte kirschrothe Färbung, welche beim Erwärmen in rothbraun übergeht.

Setzt man zu einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig Thioxen und hierauf concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzem Stehen prachtvoll violett. Eine Lösung von Benzoylameisensäure in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz des Thiophenderivats eine dunkelrothbraune Farbenreaction. In Wasser gegossen scheidet sich das Condensationsproduct in Form schön gelbgefärbter Flocken ab, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen. Das Thioxen besitzt, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, Schwefel in erheblicher Menge zu lösen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 563, 1636.

[2]) Diese Berichte XIII, 78.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1558.

	Gefunden	Ber. für C_6H_8S
C	63.95	64.29 pCt.
H	7.47	7.14 »
S	28.82	28.57 »

Dibromthioxen. Setzt man zu einer Lösung des Thioxens in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein hellgefärbtes Oel zurück, das nach kurzer Zeit in grossen Nadeln krystallisirt. Behufs weiterer Reinigung wurde die Substanz kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht, in Wasser gegossen und im Wasserdampfstrom destillirt. Die Bromverbindung scheidet sich in Kühlrohr und Vorlage schön krystallisirt ab.

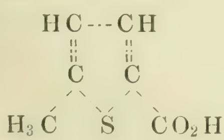
Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz erweichte bei 47^0 und war bei 50^0 vollständig geschmolzen. (J. Messinger giebt als Schmelzpunkt seines Dibromthioxens 46^0 an, loc. cit.)

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6Br_2S$
Br	59.34	59.25 pCt.

Trägt man Dibromthioxen in überschüssiges Brom unter Kühlung ein, so löst es sich unter Zischen und Bromwasserstoffentwickelung darin auf. Die Lösung wurde 12 Stunden stehen gelassen und hierauf unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die neue Verbindung scheidet sich in glänzenden Blättchen an den Wänden des Gefässes aus. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei 142—144 ^{0}. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, weissen Nadeln, aus Eisessig in grossen, schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln und sublimirt unter geringer Zersetzung in feinen, verfilzten Nädelchen. Einer Brombestimmung zufolge ist der neue Körper ein Tribromthioxen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_3S$
Br	68.71	68.76 pCt.

Bei der Oxydation des Thioxens mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich als Hauptproduct eine Säure, welche, wie eine Schwefelbestimmung ergab, als Methylthiophencarbonsäure (Thiotolencarbonsäure),



,

aufzufassen ist.

Dieselbe schmilzt bei 142°, enthält aber noch eine sehr geringe Menge eines Körpers, den ich für eine Thiophendicarbonsäure halte. Obwohl ich zur Oxydation des Thioxens die für die Bildung einer Dicarbonsäure nöthige Menge Kaliumpermanganat anwendete, entsteht demnach doch als Hauptproduct nur eine Monocarbonsäure, während J. Messinger (loc. cit.) bei der Oxydation des Steinkohlentheerthioxens direct zu einer Thiophendicarbonsäure gelangte. Die neue Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, aus welch' letzterem sie in weissen Nadeln krystallisirt. Bei ungefähr 120° beginnt die Thiotolencarbonsäure in langen Nadeln zu sublimiren. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. Die Säure liefert mit Isatin und Schwefelsäure keine Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6SO_2$
S	22.60	22.53 pCt.

Das Silbersalz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches auch in kaltem Wasser etwas löslich ist.

Ich beabsichtige aus der Thiotolencarbonsäure das Thiotolen und aus diesem durch Oxydation die entsprechende Thiophenmonocarbonsäure darzustellen.

Dimethylpyrrol, C_6H_9N.

Acetonylaceton wird mit alkoholischem Ammoniak in geringem Ueberschuss im Einschmelzrohr eine Stunde auf 150° erhitzt. Das überschüssige alkoholische Ammoniak wird hierauf vorsichtig verdunstet und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält so eine farblose, unzersetzt bei 165° (743 mm Druck) siedende Flüssigkeit, welche alle charakteristischen Merkmale besitzt, die von Weidel und Ciamician (loc. cit.) und L. Knorr (loc. cit.) für das Dimethylpyrrol angegeben wurden. Sie giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit Isatin, Phenanthrenchinon und Benzoylameisensäure erhält man rothe bis rothbraune Farbenreactionen. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die Dämpfe des Pyrrolkörpers intensiv roth gefärbt. Metallisches Kalium verwandelt das Dimethylpyrrol in ätherischer Lösung in die entsprechende Kaliumverbindung, die ein weisses, am Licht sich allmählich bräunendes Pulver darstellt, aus welchem auf Zusatz von Wasser das Pyrrolderivat unverändert wieder abgeschieden werden kann.

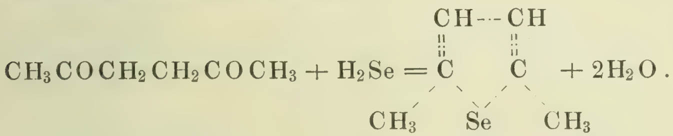
	Gefunden	Ber. für C_6H_9N
N	14.34	14.74 pCt.

447. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf das Acetonylaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

In der vorstehenden Abhandlung zeigte ich, dass durch Behandlung von Acetonylaceton mit Schwefelphosphor Thioxen gebildet wird. Es schien möglich, bei Einwirkung von Selenphosphor auf das Doppelketon zu einem dem Thioxen analog constituirten Selenderivat zu gelangen. Das Experiment hat die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt. Es entsteht eine Verbindung, die in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Thioxen zeigt, und welche ich als »Selenoxen« (Dimethylselenophen) bezeichne:



Selenoxen, C_6H_8Se,

erhält man durch einstündiges Erhitzen gleicher Gewichtstheile Acetonylaceton und Phosphorpentaselenid im zugeschmolzenen Rohr auf 180°. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in verdünnte Natronlauge eingetragen und im Wasserdampfstrom destillirt. In der Vorlage sammelt sich ein schweres, braunes Oel von höchst unangenehmem Geruch an, das man in Aether aufnimmt. Nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers wird das Oel fractionirt destillirt. Die Hauptmenge geht zwischen 140—160° über. Nach zweimaliger Destillation über Natrium erhält man eine schwere, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 153—155° (uncorr.) siedet. Sie besitzt einen schwachen, aber unangenehmen, an den des Thioxens erinnernden Geruch. Das Selenoxen löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hell rothbrauner Farbe. In einer Lösung von Isatin in concentrirter Schwefelsäure erzeugt es eine prächtige, dunkel carminrothe Färbung, welche sich auch nach wochenlangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Die neue Selenverbindung giebt auch die Laubenheimer'sche Reaction. Es tritt dabei eine dunkel rothbraune Farbe auf. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser und extrahirt mit Aether, so färbt sich derselbe schön kirschroth.

In seinem Verhalten gegen Benzoylameisensäure und Schwefelsäure zeigt das Selenoxen grosse Aehnlichkeit mit dem Thioxen. Man

erhält eine rothbraune Farbenreaction; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheiden sich gelblich gefärbte Flocken aus, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen.

	Gefunden	Ber. für C_6H_8Se
C	45.78	45.28 pCt.
H	5.34	5.03 »

Die Anwesenheit von Selen in der neuen Substanz wurde vorläufig nur qualitativ nachgewiesen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

448. Ludwig Knorr und Friedrich Jödicke: Ueber die Einwirkung des *p*- und *o*-Nitrobenzoylacetessigesters auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. August.)

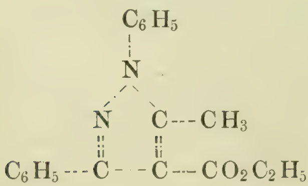
Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Albert Blank einige Repräsentanten einer neuen Körperklasse beschrieben [1]), welche sich von einem Pyrazolkern von folgender Structur:



ableiten lassen. Der erste Repräsentant der Pyrazolderivate, der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester wurde durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Benzoylacetessigester unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gewonnen.

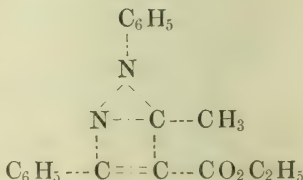
Seine Constitution wird durch eine der beiden folgenden Formeln wiedergegeben:

I.



oder

II.



,

[1]) Diese Berichte XVIII, 311.

wobei natürlich die Stellung der Methyl- und einer Phenylgruppe unentschieden bleibt. Von diesem Ester liessen sich durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure und das Methyldiphenylpyrazol ableiten.

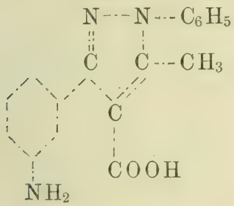
Wir haben nun die Einwirkung von Phenylhydrazin auf *o*- und *p*-Nitrobenzoylacetessigester studirt und dabei eine Reihe analoger nitrirter Producte erhalten.

Ein charakteristischer Unterschied beider Reihen ergab sich bei der Reduction der nitrirten Carbonsäuren.

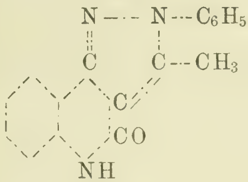
Während wir eine beständige *p*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure gewinnen konnten, gelang uns die Isolirung der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure nicht, indem dieselbe beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung spontan in ihr inneres Anhydrid übergeht, das als Derivat des Hydrocarbostyrils anzusehen ist. Wir sehen also auch in diesem complicirten Falle die Baeyer'sche Regel über die Anhydridbildung von aromatischen *o*-Amidosäuren bestätigt.

Legen wir die erste der oben für den Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester gegebenen hypothetischen Formeln zu Grunde, so erhalten die *p*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure und das Anhydrid der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure die folgenden Constitutionsformeln:

I.



II.



Im Folgenden wollen wir die gewonnenen Körper kurz beschreiben.

Para-Reihe.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, $C_{19}H_{17}N_3O_4$.

Dieser Ester entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von *p*-Nitrobenzoylacetessigester und Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{13}NO_6 + C_6H_8N_2 = C_{19}H_{17}N_3O_4 + 2H_2O.$$

Die Ausführung der Operation kann in derselben Weise geschehen, wie es für die Darstellung des Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureesters beschrieben worden.

Zweckmässiger ändert man das Verfahren in der Weise ab, dass man die Componenten in Eisessiglösung mischt und durch mehr-

ständiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Vereinigung bewirkt. Der gebildete *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester krystallisirt dann aus der Eisessiglösung nach einiger Zeit in wohl ausgebildeten, schwach gelb gefärbten Krystallen, welche erst mit starker Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 128° zeigten und bei der Analyse die auf die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_4$ stimmenden Zahlen gaben.

	Berechnet	Gefunden
C	64.95	64.58 pCt.
H	4.84	5.26 »
N	11.96	12.48 »

Der Ester ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Er zeigt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Durch Verseifung mit englischer Schwefelsäure wird er glatt in die *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure übergeführt.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{13}N_3O_4$.

Zur Darstellung dieser Säure wird der Ester mit viel überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine durch Wasser gefällte Probe sich klar in Alkali löst.

Beim Eingiessen der Schwefelsäure in Wasser erhält man die Säure als weissen Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form irisirender Blättchen vom Schmelzpunkt 202° gewonnen wird.

	Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
C	63.15	63.60 pCt.
H	4.02	4.54 »
N	13.00	13.18 »

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, Chloroform und krystallisirt aus verdünntem Alkohol und Essigsäure in hübschen Blättchen. Sie löst sich in concentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt; in Wasser und verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch Zusatz von starker Alkalilauge in Form feiner Nadeln ausgefällt.

Durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaküberschusses erhält man das Ammoniaksalz, aus welchem durch Umsetzung die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle als hübsch krystallisirende Niederschläge erhalten werden können.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt giebt die Säure ein Molekül Kohlendioxyd ab und geht dabei in das *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazol über.

Reducirende Mittel verwandeln die Säure in die entsprechende Amidosäure.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazol, $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

Das *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazol wird beim Erhitzen der *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt gewonnen; es destillirt bei vermindertem Druck als dickes, schwach gelb gefärbtes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Dasselbe zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	68.80	68.76 pCt.
H	4.65	5.06 »

Das *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazol ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid gewinnt man das Chlorplatinat der Base in feinen Nädelchen.

	Berechnet für $(C_{16}H_{13}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$.	Gefunden
Pt	20.06	19.09 pCt.

Die Base zeigt in ausgezeichneter Weise ein für alle Pyrazole charakteristisches Verhalten bei der Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol. Sie liefert dabei eine wasserstoffreichere Base, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief carminrother Farbe löst. Durch Zusatz einer Spur Nitritlösung wird die Farbe noch intensiver.

Dieselbe Reaction zeigt auch der Carbonsäureester der Base sehr schön, während wir bei der Reduction der Carbonsäure nur eine schwache Farbenreaction erhielten.

p-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{15}N_3O_2$.

Die *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure löst sich in heisser Zinnchlorürlösung unter lebhafter Reaction. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelzinn auf ein geringes Volum eingedampft und durch genaue Neutralisation mit Alkali oder durch Versetzen mit essigsaurem Natron die *p*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure in weissen krystallinischen Flocken ausgefällt, die den Schmelzpunkt 251° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3O_2$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	69.62	70.48 pCt.
H	5.11	5.30 »

Die Amidosäure löst sich in Alkali und in Säuren; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt giebt sie lebhaft Kohlendioxyd ab und verwandelt sich in ein schweres Oel, das wahrscheinlich das *p*-Amidodiphenylmethylpyrazol darstellt.

Ortho-Reihe.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, $C_{19}H_{17}N_3O_4$.

Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man Phenylhydrazin und *o*-Nitrobenzoylacetessigester in Eisessiglösung und erwärmt das Gemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade in ähnlicher Weise wie es bei der entsprechenden Verbindung in der Parareihe beschrieben worden. Der Ester scheidet sich in gelb gefärbten Krystallen aus der Eisessiglösung aus und wird am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so hübsche Blättchen, welche den Schmelzpunkt 146° und die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3O_4$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.95	64.67	—	pCt.
H	4.84	5.25	—	»
N	11.96	12.27	11.82	»

Der Ester besitzt dieselben Eigenschaften wie sein Isomeres aus der Para-Reihe. Er ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren; löslich in Chloroform, heissem Alkohol und Aether. In starken Säuren löst er sich ebenfalls und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Beim längeren Erwärmen mit starken Säuren wird er glatt verseift.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{13}N_3O_4$.

Wir gewannen diese Säure durch mehrstündiges Erwärmen des Esters mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die einmal aus Alkohol krystallisirte Säure schmolz bei 218° unter lebhafter Kohlendioxydabgabe und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{17}H_{13}N_3O_4$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.12 pCt.
H	4.02	4.60 »
N	13.00	13.08 »

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sie wird auch von concentrirten Säuren aufgenommen und daraus durch Wasser wieder ausgefällt. Sie bildet Salze von der Zusammensetzung $C_{17}N_3O_4H_{12}M^I$. Das Ammoniaksalz wird durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniak-Ueberschusses gewonnen; bei längerem Kochen zerfällt es unter Ausscheidung der Säure. Durch Umsetzung des Ammoniaksalzes werden die Salze der Schwermetalle als krystallinische schwer lösliche Niederschläge erhalten. Das Silbersalz ist lichtbeständig und enthält:

	Gefunden	Berechnet
Ag	26.06	25.11 pCt.

Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Rohr auf 130° wird der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester zurückgebildet.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazol $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

Wird die *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verliert sie ein Molekül Kohlendioxyd und verwandelt sich in ein dickes, schwer flüchtiges Oel, das bei 70 mm Druck bei 285° unzersetzt übergeht.

Die destillirte Base erstarrt sehr schwer; beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie dagegen leicht in Form irisirender Blättchen vom Schmelzpunkt 95° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	68.80	68.04 pCt.
H	4.65	5.04 »

Die Base scheint in mehreren Krystallformen zu krystallisiren.

Bei längerem Stehen unter verdünntem Alkohol verwandelten sich die Blättchen einmal in feine Nädelchen, ein anderes Mal in derbe Prismen, welche bei 105°, also 10° höher als die Blättchen, schmolzen.

Das *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazol ist eine schwache Base; seine Salze werden durch Wasser zerlegt.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus Salzsäure in derben, orangerothen Krystallen, die den Schmelzpunkt 198° und die Zusammensetzung $(C_{16}H_{13}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.06	19.32 pCt.

Die Base zeigt ebenso wie ihr Carbonsäureester die oben beschriebene Pyrazolreaction in ausgezeichneter Weise.

Anhydrid der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{13}N_3O$.

Die Reduction der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure mit sauren Reductionsmitteln, wie z. B. mit Zinnchlorür, führt nicht wie in der Parareihe zur entsprechenden Amidosäure, sondern zu einem Anhydrid derselben, das durch die Unlöslichkeit in Alkalien und Säuren und seine grosse Beständigkeit charakterisirt ist.

Bei der Reduction der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure durch alkalische Reductionsmittel, wie Eisenvitriol und Barythydrat, alkoholisches Schwefelammonium, Zinkstaub und Ammoniak, Zinkstaub und Natronlauge, erhielten wir wohl eine alkalische Lösung der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, die beim Ansäuern aber sofort das in Alkalien unlösliche Anhydrid fallen liess.

Die *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure scheint also im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern spontan in ihr inneres Anhydrid überzugehen.

Zur Darstellung des Anhydrids reducirt man die *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure zweckmässig durch Kochen mit concentrirter Zinnchlorürlösung.

Beim Eingiessen der Zinnchlorürlösung in Wasser scheidet sich das Anhydrid in weissen, krystallinischen Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser zweckmässig in Alkohol gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit werden.

Aus dem alkoholischen Filtrat vom Schwefelzinn erhält man nach dem Einengen des Alkohols auf dem Wasserbade das Anhydrid in Form feiner Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Eisessig den Schmelzpunkt 261° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3O$ zeigen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	74.18	74.35	74.67	—	pCt.
H	4.72	5.25	4.99	—	»
N	15.25	—	—	15.47	»

Zur Gewinnung des Anhydrids eignet sich ebenso gut der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester und selbst die letzten Mutterlaugen desselben, aus denen durch Krystallisation kein Ester mehr zu gewinnen ist.

Das Anhydrid ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren; es löst sich in starken Säuren auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgeschieden.

Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in noch nicht näher untersuchte Säuren verwandelt. In Al-

kohol, Chloroform und Eisessig ist das Anhydrid leicht, in Aether schwer löslich.

Es zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus; beim vorsichtigen Erhitzen destillirt es fast ganz unzersetzt.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol wird das Anhydrid in einen wasserstoffreicheren Körper verwandelt, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrünem Farbenton auflöst.

---

449. L. T. Thorne: Ueber die Umwandlung von Ketonsäuren in ungesättigte Lactone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor circa vier Jahren[1]) habe ich einen Körper $C_7H_{10}O_2$ kurz beschrieben, der bei der Destillation der α-Aethyl-β-acetpropionsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CH(C_2H_5) . CO . OH$, durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden ist. Leider bin ich in der damals angekündigten, weiteren Untersuchung dieses und ähnlicher Körper viel verhindert worden, so dass ich die Arbeit noch nicht vollständig habe abschliessen können. Nach der neulich erschienenen Mittheilung von L. Wolff[2]) über zwei ähnliche, aus Lävulinsäure erhaltene Körper möchte ich doch die Richtung meiner Arbeit und einige der schon erhaltenen Resultate hier kurz andeuten, um mir ein ungestörtes Weiterarbeiten auf dieser Bahn zu sichern.

Ausser oben erwähnter Aethylacetpropionsäure habe ich bis jetzt auch α-Methyl-β-acetpropionsäure und α-Aethyl-β-methylacetpropionsäure untersucht. Diese beiden Säuren spalten bei der Destillation Wasser ab und gehen in ähnliche Lactone über. Wenn man die Arbeit Wolff's auch in Betracht zieht, scheint es kaum zu bezweifeln, dass diese Reaction, ungesättigte Lactone zu bilden, der ganzen Klasse der γ-Ketonsäuren gemeinsam angehört. Ob auch δ- und andere Ketonsäuren dieselbe Zersetzung erleiden, habe ich noch nicht feststellen können.

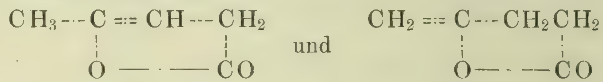
---

[1]) Journ. Chem. Soc.: Transactions 1881, 343, und Diese Berichte XIV, 2238.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

Wolff erhielt aus der Lävulinsäure zwei metamere Angelicalactone, $C_5H_6O_2$, von denen der höhersiedende Körper — den er als β-Angelicalacton bezeichnet und als zuerst gebildet ansieht — sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke nach und nach in die metamere α-Verbindung umwandelt. Der von mir früher beschriebene Körper ist, seinen Eigenschaften nach, unbedingt dem Wolff'schen β-Angelicalacton analog, doch ist er viel beständiger als jenes. Bei der Destillation scheint er zwar sich spurenweise zu zersetzen, doch ist die niedriger siedende Fraction so gering, dass ich bis jetzt keine α-Verbindung habe isoliren können. Auch habe ich aus den zwei anderen erwähnten Säuren vorläufig nur die β-Lactone darstellen können. Es scheint daher, dass die Einführung von Alkylgruppen die Beständigkeit dieser β-Verbindungen vermehrt.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass die von Wolff für seine zwei Körper aufgestellten Formeln:



die richtigen sind, doch bin ich, im Gegensatz zu ihm, geneigt, die erste als diejenige der β-Verbindungen anzusehen. Aber die Besprechung dieser Frage sowohl wie die nähere Beschreibung der einzelnen von mir erhaltenen Lactone und ihrer Abkömmlinge werde ich bis zum Abschlusse meiner Arbeit aufschieben.

Laboratorium des Dr. W. H. Perkin, Sudbury b. Harrow, Engl.

---

450. W. Merck: Künstliches Cocaïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

In Nummer 10 der Berichte dieses Jahres habe ich der Gesellschaft über einen Abkömmling des Cocaïns, das Benzoyl-Ecgonin, berichtet. Nachdem einmal der Körper als solcher erkannt war, lag es am nächsten, zu versuchen, durch Einführung der Methylgruppe Cocaïn zu regeneriren. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramm Benzoyl-Ecgonin mit der theoretischen Menge Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\underset{\text{Benz.-Ecg.}}{C_{16}H_{19}NO_4} + CH_3J + KOH = \underset{\text{Cocaïn}}{C_{17}H_{21}NO_4} + KJ + H_2O.$$

Das Reactionsproduct hatte nach dem Oeffnen der Röhre einen sehr starken Geruch nach Benzoësäureäther. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols zeigte sich dann auch bald, das durch das Kalihydrat das Benzoyl-Ecgonin gespalten war. Die reichlich aufgetretene Menge von Benzoësäuremethyläther liess darüber keinen Zweifel. — Bei dem zweiten Versuche wurde Benzoyl-Ecgonin mit Jodmethyl in geringem Ueberschuss und wenig Methylalkohol — ein dem Jodmethyl etwa gleiches Volumen — aber ohne Alkali, wiederum im Rohr auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols eingedampft. In dem erhaltenen braunen, syrupartigen Reactionsproducte musste nun das Cocaïn als jodwasserstoffsaures Salz vorhanden sein, wenn überhaupt die Reaction in dem gemuthmaassten Sinne verlaufen war. Bei dem Behandeln mit Wasser zeigte die Masse das, von Lossen andeutungsweise erwähnte, Verhalten des jodwasserstoffsauren Cocaïns[1]). Sie erstarrte langsam zu braunen Krystallen, die denen des Cocaïns sehr ähnlich waren. Bei schnellem Auskrystallisiren aus Wasser und Alkohol wurden sie als feine, biegsame gelbe Nadeln erhalten. Ganz das gleiche Verhalten zeigte das durch Fällen mit Jodkalium aus der salzsauren Lösung des natürlichen Cocaïns erhaltene jodwasserstoffsaure Cocaïn[2]). Um das Cocaïn nun rein zu erhalten, wurde die wässerige Lösung des braunen Syrups mit feuchtem Silberoxyd bei gelindem Erwärmen geschüttelt. Nach vollständigem Erkalten wurde filtrirt. Da das Cocaïn in Wasser sehr schwer löslich ist, musste es mit dem Jodsilber auf dem Filter bleiben, während das noch nicht methylirte Benzoyl-Ecgonin in Lösung bleiben musste. Nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wurde mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus diesem krystallisirte nun ein Körper in grossen, tafelförmigen, hemimorphen Krystallen, die ganz das Aussehen der von Lossen sehr genau beschriebenen Krystalle des natürlichen Cocaïns hatten[3]). Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten sie genau den Schmelzpunkt des natürlichen Cocaïns, bei 98°.

Zur Analyse wurde es, wie Lossen für das Cocaïn angegeben hatte, geschmolzen, längere Zeit im Schmelzen erhalten und zerrieben. Ich erhielt folgende Werthe:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 369.

[2]) Lossen giebt an, dass durch Jodkalium die Cocaïnlösung nicht gefällt wird. Ich habe bei dem natürlichen sowohl wie bei dem künstlichen Cocaïn beobachtet, dass durch Jodkalium in nicht allzu verdünnter Lösung sofort ein gelblichweisser Niederschlag entsteht, der sehr bald krystallinisch wird. .

[3]) Ann. Chem. Pharm. 133, Tafel II.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$
C	68.07	67.33 pCt.
H	7.24	6.9 »

Der gefundene höhere Kohlenstoffgehalt rührt vielleicht daher, dass bei dem Schmelzen eine geringe Zersetzung bereits stattgefunden hatte. Zur grösseren Sicherheit wurde noch das Platinsalz des Körpers analysirt. Die salzsaure Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt und der weissgelbe, pulverige Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser und Aetheralkohol über Schwefelsäure getrocknet.

0.2995 g des Platinsalzes gaben 0.0583 g Platin.

0.1716 g des Platinsalzes gaben 0.2527 g Kohlensäure und 0.070 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2PtCl_4$
C	40.15	40.21 pCt.
H	4.53	4.33 »
Pt	19.26	19.15 »

Es wurden ferner sämmtliche von Lossen für das natürliche Cocaïn angegebenen Reactionen bei dem künstlichen beobachtet, so dass es keinem Zweifel mehr unterliegt, dass der erhaltene Körper mit natürlichem Cocaïn identisch ist.

Ueber die Synthese des Cocaïns aus Ecgonin sind bereits Versuche im Gange, über die ich mir vorbehalte, der Gesellschaft Mittheilung zu machen, sobald sie zu einem Abschlusse gelangt sind.

Kiel, 8. October 1885.

451. Georg Wagner: Zur Oxydation der Ketone.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts der Land- und Forstwirthschaft in Nowaja-Alexandria.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der am Abschlusse vorigen Jahres[1]) veröffentlichten Abhandlung »über Oxydation der Ketone« habe ich gezeigt, dass die meisten Ketone (mit gemischten Radicalen), in welchen beide, am Carbonyl haftende Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, vom Chromsäuregemisch einer bestimmten Concentration, bei der Temperatur des Wasserbades, nach zwei Richtungen hin oxydirt werden, so dass in einigen Mole-

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 (1), 645—679 und 695—732.

külen des betreffenden Ketons das eine der mit dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome, in anderen Molekülen das andere vom Sauerstoff getroffen wird, weshalb jedes solcher Ketone schliesslich vier Oxydationsproducte bildet. Die Ursache dieser Erscheinung schien mir darin zu liegen, dass die Oxydation der Ketone von den Reactionsbedingungen: Temperatur, Natur des Oxydationsmittels u. s. w. beeinflusst wird, weshalb ich in der citirten Abhandlung die Absicht ausgesprochen habe, »den Einfluss verschiedener Reactionsbedingungen auf den Oxydationsverlauf der Ketone einem eingehenden Studium zu unterwerfen[1]. Obgleich gegenwärtig nur ein geringer Theil dieses Vorhabens ausgeführt ist, so sehe ich mich dennoch veranlasst, schon jetzt das Wenige, was zu erforschen mir gelungen, zu veröffentlichen.

Als Versuchsobject diente mir Methylbutylketon, welches durch Verseifung des Propylacetessigäthers (Sdp. 210—212° bei 749 mm) gewonnen war. Das Keton siedete constant bei 127—127.5° (755 mm) und erwies sich in jeder Hinsicht mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn[2]) aus Methylbutylcarbinol (aus Mannit) dargestellten identisch. Die Oxydation des Ketons wurde mit einer Lösung von schwefelsäurefreier Chromsäure (1 Theil Säure und 2 Theile Wasser) ausgeführt, in dem einen Versuche bei 150—155° in zugeschmolzenen Röhren, in dem anderen bei niedriger liegenden Temperaturen, wobei von dem Oxydationsmittel so viel genommen wurde, dass auf ein Molekül Keton drei Atome Sauerstoff in Einwirkung kamen.

Die Oxydation bei 150° dauerte circa 5 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit war die Chromsäure augenscheinlich vollkommen reducirt. Beim Oeffnen der Röhren erwies sich in denselben ein ziemlich beträchtlicher Druck. Das Reactionsproduct wurde in einen Kolben gegeben, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure destillirt. Das mit Soda neutralisirte Destillat wurde eingeengt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Die dabei aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben und zu derselben vorsichtig Wasser hinzugesetzt. Es bildeten sich dabei zwei Schichten, welche nur nach Zugabe verhältnissmässig beträchtlicher Wassermengen verschwanden. Schon dieser Umstand, d. h. die Nichtmischbarkeit der Oelschicht in allen Verhältnissen mit Wasser, wies darauf hin, dass in derselben eine kohlenstoffreichere Säure als Buttersäure enthalten war; die weitere Untersuchung hat diese Schlussfolgerung ausser Zweifel gestellt. Die aus den Säuren gewonnenen Natronsalze wurden in wenig Wasser gelöst und dann mit kleinen Schwefelsäuremengen fractionsweise destillirt. Die Destillate wurden beim Kochen mit Silbercarbonat gesättigt und die Silbersalze auskrystallisirt. Die ersten Fractionen der Silbersalze

[1]) Diese Berichte XVIII, 181 R.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 135, 144.

lieferten weisse, zu Dendriden vereinigte Nadeln, aus welchen folgende Silbermengen erhalten wurden:

$C_5H_9AgO_2$ verlangt 51.67 pCt. Ag.

0.0492 g des Silbersalzes der 1. Fraction gaben 0.0264 g Ag = 53.6 pCt.

0.0683 g des Silbersalzes der 2. Fraction gaben 0.0367 g Ag = 53.7 pCt.

0.0900 g des Silbersalzes der 3. Fraction gaben 0.0484 g Ag = 53.7 pCt.

$C_4H_7AgO_2$ verlangt 55.38 pCt. Ag.

Aus diesen analytischen Daten ist zu ersehen, dass Methylbutylketon, unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen, ausser Buttersäure noch eine kohlenstoffreichere Säure bildet, und zwar, aller Wahrscheinlichkeit nach, normale Valeriansäure. Um diese Säure näher zu erforschen, beabsichtige ich künftig, grössere Mengen des Ketons zu oxydiren.

Bei dem anderen Versuche wurde das Oxydationsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und, da es sich schwach erwärmte, von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser eingetaucht, hernach aber im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Untersuchung des Reactionsproducts, in ganz der nämlichen Weise ausgeführt wie in dem oben besprochenen Falle, zeigte, dass hier keine kohlenstoffreichere Säure, als Buttersäure, entstanden war, wenigstens nicht in wahrnehmbarer Menge, denn schon die erste Fraction der Silbersalze gab scharf auf Silberbutyrat stimmende Zahlen.

Diese beiden Versuche beweisen hinreichend, dass der Oxydationsverlauf der Ketone wirklich von den Reactionsbedingungen, und zwar von der Temperatur, abhängig ist. In dem Studium der Oxydation verschiedener Ketone, deren am Carbonyl fixirte Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, mit verschiedenen Oxydationsmitteln und in der Erforschung der relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die verschiedenen Ketone oxydirt werden, sowie der Temperaturerhöhungen, welche bei den Oxydationen stattfinden, hoffe ich künftig noch weitere Beweise für die Richtigkeit der gezogenen Schlussfolgerung aufzufinden.

In der oben citirten Abhandlung wurde von mir die Ansicht vertreten, dass die Oxydation der Ketone in mehreren Phasen verläuft und dass, als directe Oxydationsproducte, je nach der Structur der Ketone, Ketonsäuren, Ketonalkohole oder Diketone entstehen, welche durch Wasseraufnahme in Aldehyde und Säuren oder Ketone und Säuren sich spalten und als solche sich weiter oxydiren. In dem letzten Hefte der Berichte[1]) ist nun eine Abhandlung von Ad. Claus

[1]) Diese Berichte XVIII, 1856.

und R. Wollner erschienen, welche die Richtigkeit meiner Anschauung bestätigt, da die citirten Forscher bei der Oxydation des Methyl-*p*-xylylketons *p*-Xylylglyoxylsäure erhalten haben. Auch ich habe Versuche angestellt, die intermediären Oxydationsproducte der Ketone zu isoliren und in dieser Absicht das Aethylisopropyl- und Aethylpropylketon unter verschiedenen Bedingungen oxydirt. Es ist mir auch gelungen, aus dem ersten Ketone vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Substanz zu erhalten, welche dem Anscheine nach (Sdp. 150—160°) mit dem Diacetonalkohole von Heintz isomer ist. Die Ausbeute der fraglichen Verbindung ist aber so gering, dass ich bisher nur über sehr spärliche Quantitäten verfügen konnte, weshalb zur näheren Erforschung derselben der Versuch in grossem Maassstabe wiederholt werden muss.

Nowaja-Alexandria, $\frac{\text{30. Juli}}{\text{11. August}}$ 1885.

---

452. Adolf Baeyer: Ueber Polyacetylenverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand ist die Diacetylendicarbonsäure genauer beschrieben worden, während die Abkömmlinge derselben nur kurz erwähnt werden konnten. In der folgenden Mittheilung soll nun diese Lücke ausgefüllt werden.

Darstellung der Diacetylendicarbonsäure.

Für die Darstellung der Acetylendicarbonsäure hat es sich zunächst zweckmässig gezeigt, den durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Kali erhaltenen Niederschlag nicht mit soviel Schwefelsäure zu zersetzen, bis die Tropaeolinreaction eintritt, sondern eine berechnete Menge hinzuzufügen, und zwar auf 100 g Dibrombernsteinsäure 9.5 g Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei die ganze Menge der Acetylendicarbonsäure in Form des sauren Kaliumsalzes ab, und man braucht die Mutterlauge nicht mit Aether zu extrahiren. Zur Darstellung der

[1]) Diese Berichte XVIII, 674.

Propargylsäure wird das so erhaltene saure Salz sofort durch Kochen mit Wasser zersetzt, die Säure dann mit Aether ausgezogen und im Vacuum destillirt. Siedepunkt bei 200 mm = 102°, bei 50 mm 92°.

Zur Darstellung der Diacetylendicarbonsäure ist es zweckmässig, statt des Aethers die Propargylsäure selbst zu verwenden. Man stösst dabei zuerst auf die Schwierigkeit, dass die Kupferverbindung der freien Säure sich sofort unter Bildung von Acetylenkupfer zersetzt, die sich indess dadurch beseitigen lässt, dass das Natriumsalz der Kupferverbindung angewendet wird, welches in alkalischer Lösung beständig ist.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 2 g Propargylsäure und 10 g Natriumhydroxyd in 100 g Wasser gelöst, die Lösung auf 55° erwärmt und 10 pCt. mehr als die berechnete Menge frisch gefällten Kupferoxydulhydrats zugesetzt. Um letzteres in der entsprechenden Form zu erhalten, giesst man eine Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure in überschüssige verdünnte Natronlauge und wäscht den erhaltenen Niederschlag durch Dekantiren aus. Der Gehalt an Kupferoxydulhydrat wird durch Titriren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Zu der oben erwähnten Darstellung der Kupferverbindung des Natriumpropargylats braucht man für je 5 Moleküle Propargylsäure (350) eine Menge von Kupferoxydulhydrat, die zu ihrer Oxydation in schwefelsaurer Lösung 1 Molekül (158) Kaliumpermanganat verlangt.

Nach Zusatz des Kupferoxydulhydrats schüttelt man kräftig durch, bis die Flüssigkeit in Folge der Bildung der Kupferverbindung des Natriumpropargylats zu einem dicken gelben Brei erstarrt. Diese Masse wird nach dem Erkalten schnell und unter Abkühlung mit soviel einer concentrirten wässrigen Ferricyankaliumlösung versetzt, dass eine herausgenommene Probe eine alkalische Lösung von Phenolisatin [1]) violett färbt. Darauf giesst man sofort in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure und filtrirt vom ausgeschiedenen Ferrocyankupfer ab. Die im Filtrate enthaltene Diacetylendicarbonsäure wird nach dem in der ersten Mittheilung angegebenen Verfahren abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. der angewendeten Propargylsäure.

Aethyläther der Diacetylendicarbonsäure.

Leitet man in eine alkoholische Lösung der Diacetylendicarbonsäure unter Abkühlung auf 0° Salzsäuregas ein, so wird die Säure ätherifizirt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches einen angenehmen Geruch besitzt und nicht unzersetzt flüchtig ist.

---

[1]) Vergl. die Abhandlung »Ueber Condensationsproducte des Isatins« von A. Baeyer und M. J. Lazarus im nächsten Heft.

Da dasselbe kein Chlor enthält und bei der Verseifung, die ausserordentlich leicht stattfindet, wieder Diacetylendicarbonsäure zurückbildet, so liegt hier offenbar der Aethyläther dieser Säure vor. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Diacetylendicarbonsäure dabei nicht wie die Propargylsäure Salzsäure addirt. Ein Nebenversuch zeigte, dass auch die Acetylendicarbonsäure ohne Aufnahme von Salzsäure ätherifizirt werden kann. Der Aethyläther dieser Säure siedet bei einem Druck von 200 mm bei 184°.

Es scheint hiernach also ein allgemeines Gesetz zu sein, dass die Dicarbonsäuren sich in Alkohol mit Salzsäure nicht vereinigen.

Reduction des Diacetylendicarbonsäureäthyläthers.

In der ersten Mittheilung ist schon angegeben, dass die Diacetylendicarbonsäure durch Natriumamalgam zu $^3/_5$ in Hydromuconsäure, resp. Adipinsäure übergeführt, zu $^2/_5$ dagegen in Propionsäure gespalten wird. Reducirt man die Säure in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird nur Adipinsäure gebildet und es treten nur Spuren von Propionsäure auf. Behandelt man dagegen den Aethyläther der Diacetylendicarbonsäure in Alkohol mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird derselbe nicht nur gespalten, sondern auch in der Carboxylgruppe reducirt, so dass Propargyläthyläther entsteht, was insofern nicht auffallend ist, als, wie ein Versuch zeigte, Propargylsäureäthyläther durch Zink und Salzsäure in Alkohol sehr leicht zu Propargyläthyläther reducirt wird:

$$H-C\equiv C-COOC_2H_5 \qquad H-C\equiv C-CH_2.OC_2H_5$$

Propargylsäureäther. Propargyläthyläther.

Tetraacetylendicarbonsäure,

$$HO_2C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CO_2H.$$

In der ersten Mittheilung ist schon angegeben, dass beim Erhitzen einer wässrigen Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure Kohlensäure entweicht und eine in Aether lösliche krystallisirende, äusserst lichtempfindliche Säure sich bildet, welche mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen rothgelben, rasch dunkelroth werdenden Niederschlag liefert. Diese Säure, welche nach der weiter unten besprochenen Bildung des Diacetylens unzweifelhaft die Diacetylenmonocarbonsäure

$$H-C\equiv C-C\equiv C-CO_2H$$

darstellt, konnte wegen der hohen Temperatur und namentlich wegen des vielen Lichtes der Sommermonate nicht analysenrein erhalten werden; dagegen gelang es, durch weitere Condensation eine Säure darzustellen, welche ohne Zweifel die Tetraacetylendicarbonsäure ist.

Zur Darstellung dieser Säure wird die wässrige Lösung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört und neutrale Reaction eintritt. Zur Ueberführung des nun in der Lösung enthaltenen Natriumsalzes in das Alkalisalz der Kupferverbindung wurde wie oben bei der Propargylsäure verfahren, nur wurde bis auf 80—90^0 erwärmt. Die Flüssigkeit, in der ein dunkelbraunrother Niederschlag vertheilt ist, wird nun in der oben angegebenen Weise mit Ferricyankaliumlösung versetzt, hierauf angesäuert und filtrirt. Aus dem Filtrat extrahirt Aether eine Säure, welche beim Verdunsten in kleinen Mengen in schönen Nadeln krystallisirt, welche ausserordentlich explosiv sind und am Licht nicht wie die Diacetylendicarbonsäure roth, sondern in wenigen Minuten schwarz werden. Beim Verdunsten grösserer Mengen erhält man die Säure sofort als schwarze, beim Erhitzen explodirende Masse. Entzieht man die Säure der ätherischen Lösung mit Soda, so wird sie aus dieser Lösung durch Säuren in prachtvollen farblosen Nadeln gefällt, die jedoch schon beim Abfiltriren, selbst bei Lichtabschluss, schwarz werden. Aus diesem Grunde konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden; doch hoffe ich, dieselbe im Winter beibringen zu können. Wenn es übrigens auch nicht gelingen sollte, die Säure selbst zu analysiren, so wird man doch durch die Untersuchung der unten zu besprechenden Reductionsproducte Aufschluss über die Constitution derselben erhalten.

Bei der vollständigen Reduction der Tetraacetylendicarbonsäure müsste Sebacinsäure erhalten werden. In der That bildet sich auch bei der Behandlung derselben, zuerst mit Zink und Schwefelsäure, dann mit Natriumamalgam eine sehr schwer lösliche, bei 200^0 schmelzende Säure, welche durch sehr energische Reduction mit Natriumamalgam in eine bei 130^0 schmelzende übergeführt wird, die die Eigenschaften der Sebacinsäure zu besitzen scheint. Bei der geringen Menge von Substanz konnte indess die Identität beider Säuren nicht vollkommen festgestellt werden.

Diacetylen, $H-C\equiv C-C\equiv C-H$.

Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen der Acetylendicarbonsäure und der Diacetylendicarbonsäure konnte man erwarten, aus der letzteren in derselben Weise das Diacetylen abscheiden zu können, wie das Acetylen aus der ersteren.

Erhitzt man das saure Kalisalz der Acetylendicarbonsäure mit Wasser, so wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten, nebenbei entweichen geringe Mengen von Acetylen. Behandelt man das saure Natronsalz der Diacetylendicarbonsäure in derselben Weise, so wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten, und es entwickelt sich zugleich eine beträchtliche Menge eines eigenthümlich riechenden Gases, welches

mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen dunkelrothen Niederschlag giebt.

Auch gegen ammoniakalische Kupferchlorürlösung verhält sich die Diacetylendicarbonsäure ebenso wie die Acetylendicarbonsäure; beide geben nämlich beim Erwärmen mit dieser Lösung rothe Niederschläge, was jedoch bei der letzteren erst in der Siedehitze der Fall ist, während es bei der Diacetylendicarbonsäure schon bei 30^0 erfolgt.

Zur Darstellung des Diacetylens stellt man sich auf diese Weise aus dem Ammoniumsalze der Diacetylendicarbonsäure die Kupferverbindung des Diacetylens dar, welche etwas mehr violett ist als die des Acetylens, und erwärmt dieselbe mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium. Dabei entweicht ein Gas, welches, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung eingeleitet, wieder die violettrothe Kupferverbindung giebt, mit ammoniakalischer Silberlösung aber einen gelben, von dem weissen Acetylensilber durchaus verschiedenen Niederschlag liefert. Dieses Diacetylensilber ist ausserordentlich explosiv, und explodirt z. B. schon, wenn man es im feuchten Zustande zwischen den Fingern reibt.

Von dem Diacetylen standen nicht hinreichende Mengen zu Gebote, um zu untersuchen, ob es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Flüssigkeit condensiren lässt; doch ist es sowohl durch die Silberverbindung als auch durch den charakteristischen, an Dipropargyl erinnernden Geruch leicht vom Acetylen zu unterscheiden. Die Uebereinstimmung des Geruches zwischen Diacetylen und Dipropargyl kann übrigens nicht verwundern, wenn man bedenkt, dass beide zu einander in derselben Beziehung stehen wie die Bernsteinsäure zur Oxalsäure:

$$HO_2C - CH_2 - CH_2 - CO_2H \qquad HO_2C - CO_2H$$

Bernsteinsäure. Oxalsäure.

$$H - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - H \qquad H - C \equiv C - C \equiv C - H$$

Dipropargyl. Diacetylen.

Da die Kupfer- und Silberverbindungen der Acetylenderivate sich zur Analyse nicht eignen, so wurden Versuche angestellt, zu diesem Zwecke taugliche Verbindungsformen aufzufinden. Als solche erwiesen sich die Jodsubstitutionsproducte.

Jodsubstitutionsproducte des Acetylens und seiner Derivate.

Berend[1]) hat durch Einwirkung von Jod auf Acetylensilber einen Körper erhalten, dem er die Zusammensetzung $C_4H_2J_4$ zuschrieb. Da die Bedingungen, unter welchen derselbe sich bildet, es viel wahr-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 135, 256.

scheinlicher erscheinen lassen, dass ihm die Formel C_2J_2 zukommt, so wurde zuerst die Einwirkung von Jod auf die Kupferverbindung des Propargylsäureäthers untersucht, wobei sich ergab, dass in der That das Kupfer einfach durch Jod ersetzt wird. Eine Revision der Arbeit von Berend zeigte dann auch, dass der von ihm entdeckte Körper nichts anderes ist, als das zweifach gejodete Acetylen $J-C\equiv C-J$.

1. Jodpropargylsäureäthyläther, $J-C\equiv C-COO.C_2H_5$.

Zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureäthers fügt man eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzu, so lange die Farbe des Jods schnell verschwindet. Der entstandene weisse Niederschlag wird darauf abfiltrirt, abgesaugt und durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst vom Wasser befreit; nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol wird dann etwa zwanzigmal mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 68° ab. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $J-C\equiv C-COOC_2H_5$
C	26.7	26.7 pCt.
H	2.4	2.2 »
J	56.19	56.2 »

2. Jodpropargylsäure, $J-C\equiv C-COOH$.

Erwärmt man den Aether mit der berechneten Menge 5 pCt. Natronlauge auf 60—80°, so verseift er sich sehr leicht unter Bildung der Jodpropargylsäure. Zur Abscheidung derselben extrahirt man nach dem Ansäuern mit Aether. Nach dem Verdunsten des Letzteren hinterbleibt die Säure in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 140°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C_3HO_2J
C	18.5	18.3 pCt.
H	0.6	0.5 »
J	64.4	64.8 »

Eine genauere Beschreibung dieser Säure sowie ihrer Derivate wird in einer besonderen Abhandlung folgen.

3. Monojodacetylen, $J-C\equiv C-H$.

Leitet man durch die wässrige Lösung des Baryumsalzes der Jodpropargylsäure einen Dampfstrom, so gehen mit demselben ölige Tropfen über, welche bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarren und einen äusserst unangenehmen, zugleich an das Berend'sche

Dijodacetylen und an Phosphoroxychlorid erinnernden Geruch besitzen. Wegen der ausserordentlich grossen Flüchtigkeit und leichten Schmelzbarkeit des Körpers konnte derselbe während des Sommers nicht analysirt werden; doch kann nach seiner Bildung kein Zweifel darüber bestehen, dass er das Monojodacetylen, $J-C\equiv C-H$, ist. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist der Umstand, dass dieser Körper mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen purpurrothen Niederschlag giebt, der sich bei Ueberschuss der Kupferlösung bald in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer verwandelt.

Das Monojodacetylen ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheint ausserordentlich giftig zu sein, da mehrere Personen, welche den Dämpfen desselben ausgesetzt waren, erkrankten. Beim Aufbewahren, sowohl im festen Zustande als auch in wässriger Lösung, verwandelt es sich in einen fast geruchlosen, aus Aether schön krystallisirenden, sublimirbaren Körper vom Schmelzpunkt 171°, der wahrscheinlich das symmetrische Trijodbenzol ist. Eine analoge Polymerisation des Monobromacetylens zu symmetrischem Tribrombenzol beschrieb vor Kurzem A. Ssabanejew [1]).

Eine genauere Untersuchung dieses Körpers wird folgen.

4. Dijodacetylen, $J-C\equiv C-J$.

Die vorstehenden Resultate liessen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass die von Berend (loc. cit.) entdeckte Verbindung nichts anderes ist als das Dijodacetylen, $J-C\equiv C-J$. Die Analyse ergab dann auch die Richtigkeit dieser Ansicht:

	Gefunden		Ber. für C_2J_2
C	8.7	—	8.6 pCt.
J	90.77	91.24	91.3 »

Das Dijodacetylen schmilzt im reinen Zustande bei 78° und ist durchaus verschieden von dem bei 73° schmelzenden Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, von Ssabanejew [2]). Während nämlich letzteres nach Plimpton [3]) sehr beständig ist und bei 192° siedet, verändert sich das erstere schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in sehr kurzer Zeit und zersetzt sich bei schnellerem Erhitzen unter schwacher Verpuffung.

Setzt man das Dijodacetylen einige Zeit dem Lichte aus, so verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieselbe Sub-

[1]) Journal der russischen physik.-chem. Gesellschaft, 1885 (1) 171—177 und Referat in diesen Berichten XVIII, 374.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 178, 118.

[3]) Journ. of the Chem. Soc. XLI, 392.

stanz, in welche es beim Erhitzen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit übergeht. Ob dieser Körper, der in Alkohol schwer löslich ist und bei 184° schmilzt, Hexajodbenzol ist, wie man der Analogie nach vermuthen könnte, muss durch den Versuch erst bestimmt werden.

Mit überschüssiger ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt, verwandelt sich das Dijodacetylen in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer, welches, mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung erwärmt, wieder Acetylen liefert. Es ist demnach möglich, vermittelst der Silberverbindung vom Acetylen zum Dijodacetylen und von diesem, wie eben beschrieben, wieder zum Kohlenwasserstoff zurückzugelangen.

Dijoddiacetylen, $J{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}J$.

Nach diesen Resultaten schien es möglich, das Diacetylen ebenfalls in ein Dijoddiacetylen zu verwandeln..

Behandelt man das Diacetylensilber unter Wasser mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so wird das Jod rasch aufgenommen und man erhält einen schwach gelblichen Niederschlag. Zur Extraction der gebildeten Substanz wird der Niederschlag abgesaugt und in der oben beim Jodpropargylsäureäther beschriebenen Weise mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, schön krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 101°, deren Geruch an Jodoform erinnert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für C_4J_2
J	84.1	84.1 pCt.
C	15.9	15.8 »

Dass wirklich ein Jodderivat des Diacetylens vorliegt, ergiebt sich aus der Ueberführung in diesen Kohlenwasserstoff; behandelt man den Körper nämlich, wie oben beim Dijodacetylen angegeben, mit Kupferchlorürlösung, so wird das Jod durch Kupfer ersetzt und man erhält beim Erwärmen mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung Diacetylen mit allen seinen Eigenschaften.

Beim Erhitzen im Rohr explodirt das Dijoddiacetylen mit grosser Heftigkeit unter Verbreitung eines rothen, blitzartigen Lichtes, eine Erscheinung, die sehr eigenthümlich ist. Bewahrt man es am Lichte auf, so verwandelt es sich in eine braune Masse, welche krystallinisch zu sein scheint und in keinem Lösungsmittel löslich ist. Dieses Polymerisationsproduct explodirt beim Erhitzen mit heftigem Knall ohne Feuererscheinung, unter Entwicklung von Joddämpfen und Hinterlassung einer geringen Menge von voluminöser Kohle. Die nähere Untersuchung dieses Körpers wird ohne Zweifel von grossem Interesse sein.

Zusammenstellung der Resultate:

Derivate des Acetylens.

Monojodacetylen (nicht analysirt) Dijodacetylen, Jodpropargylsäure und Aether derselben.

Derivate des Diacetylens.

Diacetylen nebst Silber und Kupferverbindung (nicht analysirt), Dijoddiacetylen, Diacetylendicarbonsäure, Diacetylenmonocarbonsäure (nicht analysirt).

Derivate des Tetraacetylens.

Existenz der Tetraacetylendicarbonsäure wahrscheinlich gemacht.

Theoretische Betrachtungen.

Die Explosivität des Acetylens findet darin ihre Erklärung, dass bei dem Uebergang des acetylenförmig gebundenen Kohlenstoffs in gewöhnliche Kohle viel Wärme frei wird. Die noch grössere Neigung der Polyacetylenverbindungen zum Explodiren wird dadurch leicht begreiflich, und es bleibt daher zum vollständigen Verständniss dieser Thatsache nur die Beantwortung der Frage übrig, weshalb bei dem Uebergang des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle Wärme frei wird.

Zu diesem Zwecke wird es nothwendig sein, die räumlichen Verhältnisse des Kohlenstoffatoms zu besprechen, was bisher nur in wenigen Fällen, wie z. B. beim Le Bel-van't Hoff'schen Gesetz geschehen ist, und mannigfachen Widerspruch erregt hat. Indessen hoffe ich, dass der einfache Zusammenhang, welcher sich durch diese räumlichen Betrachtungen zwischen der Explosivität der Acetylenverbindungen und den Gesetzen der Ringschliessung herstellen lässt, die Fachgenossen veranlassen wird, die Abneigung gegen derartige Speculationen zu überwinden und die Nothwendigkeit eines weiteren Ausbaues unserer Disciplin nach dieser Richtung hin anzuerkennen.

I. Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung.

Die Ringschliessung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann. Wenn eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schliessen lässt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. Eine die räumliche Anordnung berücksichtigende Theorie

der Kohlenstoffverbindungen wird daher naturgemäss von der Ringschliessung auszugehen haben.

Die bisher aufgestellten allgemeinen Sätze über die Natur des Kohlenstoffatomes lauten folgendermaassen:

I. Das Kohlenstoffatom ist in der Regel vierwerthig.

II. Die vier Valenzen sind untereinander gleichwerthig. Beweis: es giebt nur ein Monosubstitutionsproduct des Methans.

III. Die vier Valenzen sind im Raume gleichmässig vertheilt, und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmässigen Tetraeders.

IV. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze unter einander austauschen. Beweis: es giebt zwei Tetrasubstitutionsproducte abcd des Methans. Le Bel-van't Hoff'sches Gesetz.

V. Die Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit 1, 2 oder 3 Valenzen verbinden.

VI. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten.

Diesen fast allgemein angenommenen Sätzen möchte ich nun noch folgenden anreihen:

VII. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche mit einander einen Winkel von $109^0\ 28'$ machen.

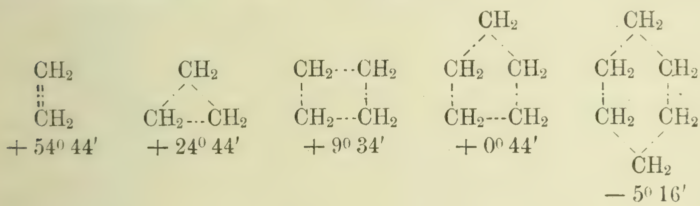
Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

Eine Vorstellung von der Bedeutung dieses Satzes kann man sich leicht machen, wenn man von dem Kekulé'schen Kugelmodel ausgeht, und annimmt, dass die Drähte, einer elastischen Feder ähnlich, nach allen Richtungen hin beweglich sind. Verbindet man nun damit die Vorstellung, dass die Richtung der Anziehung immer mit der Richtung der Drähte zusammenfällt, so hat man ein getreues Bild von der im siebenten Satze aufgestellten Hypothese.

Macht man jetzt den Versuch, was übrigens nur bei Anwendung des Modelles deutlich wird, eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen ohne Zwang, d. h. in der Richtung der Tetraederaxen oder der Drähte des Modelles zu verbinden, so erhielt man etweder eine Zickzacklinie, oder einen aus 5 Atomen bestehenden Ring, was auch ganz selbstverständlich ist, da der Winkel des regelmässigen Fünfecks 108^0 nur sehr wenig von dem Winkel $109^0\ 28'$ abweicht, den die Axen der Anziehung mit einander machen. Bei der Herstellung eines grösseren oder kleineren Ringes muss man die Drähte verbiegen, d. h. es tritt im Sinne des siebenten Satzes eine Spannung ein.

Wie gut diese Anschauung mit den Thatsachen übereinstimmt, erhellt aus der Betrachtung der aus mehreren Methylengruppen gebildeten Ringe.

Als der einfachste Methylenring erscheint das Aethylen, welches als ein Dimethylen aufgefasst werden kann. Zur Herstellung der darin vorkommenden doppelten Bindung müssen nach dem siebenten Satze und unter der Voraussetzung, dass beide Axen eine gleiche Ablenkung erfahren, die letzteren so weit gebogen werden, bis sie parallel sind, d. h. eine jede Axe muss um $^1/_2 . 109^0 44'$ von ihrer Ruhelage abgelenkt werden. Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Axen mit einander machen müssen 60^0, die Ablenkung einer jeden daher $^1/_2(109^0 28' - 60^0) = 24^0 44'$; beim Tetramethylen $^1/_2(109^0 28' - 90^0) = 9^0 44'$; beim Pentamethylen entsprechend dem Winkel des regelmässigen Fünfecks von 108^0 $^1/_2(109^0 28' - 108^0) = 0^0 44'$; beim Hexamethylen entsprechend dem Winkel des regelmässigen Sechsecks von 120^0 $^1/_2(109^0 28' - 120^0) = - 5^0 16'$, d. h. die Achsen müssen um je 5^0 auseinander gebogen werden. Folgende Zusammenstellung wird diese Verhältnisse am deutlichsten machen:



Das Dimethylen ist in der That der lockerste Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff aber nicht durch Brom aufgelöst; das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen. Das einzige, was man vom Standpunkt der Thatsachen einwerfen könnte, ist der Umstand, dass sechsgliedrige Kohlenstoffringe sehr häufig, fünfgliedrige dagegen bisher nur selten und in complicirten Verbindungen aufgefunden worden sind. Dieser Einwand hat indessen kein grosses Gewicht, weil der sechsgliedrige Ring fast nur in Form der wasserstoffärmeren Verbindung, als Benzol, vorkommt, und es daher trotzdem sehr wohl möglich ist, dass das Pentamethylen sich unter gleichen Bedingungen ein wenig leichter bildet und ein wenig beständiger ist als das Hexamethylen. Von der Hereinziehung des Thiophens, der Lactone u. s. w. in diese Betrachtungen sehe ich absichtlich ab, weil dabei die Gegenwart anderer Elemente zu berücksichtigen ist.

Die in dem Obigen enthaltene Theorie der doppelten Bindung unterscheidet sich, wie ich glaube, dadurch von den bisher aufgestellten Hypothesen, dass sie die doppelte Bindung nicht nur dem Schema nach, sondern auch in mechanischer Beziehung als einen speciellen Fall aus der Gruppe der Methylenringe betrachtet, so dass die mechanischen Eigenthümlichkeiten derselben sich auch mehr oder weniger in den verschiedenen Ringen wieder auffinden lassen müssen. Es kann daher die Richtigkeit der Theorie der doppelten Bindung durch das Studium des thermischen Verhaltens der verschiedenen Methylenringe geprüft werden. So müsste z. B. nach den bisherigen Anschauungen die Verbrennungswärme des Hexahydrobenzols doppelt so gross sein als die des Trimethylens, nach dem siebenten Satze dagegen, der in letzterem vorhandenen grösseren Spannung entsprechend, beträchtlich kleiner.

II. Theorie der dreifachen Bindung.

Die dreifache Bindung entsteht unter denselben Bedingungen wie die doppelte, man ist daher auch berechtigt, die Eigenthümlichkeiten beider auf dieselbe Ursache zurückzuführen, d. h. anzunehmen, dass bei dem Uebergange der doppelten Bindung in die dreifache ebenso eine Spannung eintritt, wie bei dem Uebergange der einfachen in die doppelte. Die Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Acetylens liefern hierfür den Beweis.

Für die Wärmetönungen, welche bei der Sättigung der einzelnen Valenzen der Kohlenstoffatome im Aethan, Aethylen und Acetylen auftreten, hat Thomsen folgende Werthe berechnet:

Für die einfache Bindung	+ 14.807 Cal.
Für den Uebergang der einfachen in die doppelte	+ 0.234 Cal.
Für den Uebergang der doppelten in die dreifache	— 14.339 Cal.

Man sieht hieraus, dass bei dem Uebergange der einfachen in die doppelte Bindung eine geringe Vermehrung der Festigkeit stattfindet, während durch den Uebergang der doppelten in die dreifache die Festigkeit so abgeschwächt wird, dass zur Lösung der dreifachen Bindung 0.7 Cal. ausreichen. Es stimmt dies im allgemeinen sehr gut mit dem im siebenten Satze ausgesprochenen Principe überein. Bei der doppelten Bindung beträgt die Ablenkung zweier Achsen je $54^0 44'$, bei der dreifachen wird dagegen jede um die Ergänzung von $109^0 28'$ zu 180^0, d. h. um $70^0 32'$ gebogen, wenn man die Richtung der drei Affinitätsaxen in Acetylen als parallel annimmt. Es muss daher auch die Spannung im Acetylen sehr viel beträchtlicher sein als im Aethylen.

Die schwarze Kohle entspricht offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome, d. h. es werden nach dem siebenten Satz in ihr möglichst viel einfache Bindungen und möglichst wenig Ablenkungen der Affinitätsaxen vorkommen. Bei dem Uebergange des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle wird daher die in ersterem in Form von Spannung enthaltene Kraft frei werden, und entweder als Wärme oder als Bewegung in die Erscheinung treten. Dadurch erklärt sich die heftige Explosion der Polyacetylenverbindungen.

Ein Umstand darf indessen nicht unerwähnt bleiben, der sowohl mit den Thomsen'schen Berechnungen als auch mit dem siebenten Satze in Wiederspruch zu stehen scheint, das ist die leichte Sprengung der Diacetylendicarbonsäure durch Reductionsmittel unter Bildung von Propargylsäure:

$$CO_2H - C \equiv C - C \equiv C - CO_2H + H_2$$
$$= CO_2H - C \equiv CH + HC \equiv C - CO_2H.$$

Der Wasserstoff wirft sich hier, wie man sieht, gerade auf die einfache Bindung und lässt die dreifache intakt, während nach der Thomsen'schen Theorie die einfache zur Lösung etwa 14 Cal. und die dreifache nur 0.7 Cal. gebraucht. Dieser scheinbare Widerspruch bleibt noch aufzuklären.

Zum Schlusse möchte ich noch einmal hervorheben, dass ich diesen theoretischen Betrachtungen durchaus nicht den Werth einer abgeschlossenen und durch die Erfahrung bestätigten Theorie beilege. Meine Absicht bei der Veröffentlichung derselben geht nur dahin, die Gedanken, welche sich mir bei dem Studium der ringförmigen Gebilde und der Acetylenverbindungen aufgedrängt haben, einem weiteren Kreise zu einer möglichst vielseitigen Prüfung vorzulegen.

Hrn. Dr. Homolka, welcher mich bei dem experimentellen Theil dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

453. Benno Homolka und Friedrich Stolz: Ueber die Jodpropargylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Professor v. Baeyer haben wir die von demselben entdeckte und in der vorhergehenden Abhandlung[1]) kurz beschriebene Jodpropargylsäure einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

I. Jodpropargylsäure.

Dieselbe wurde nach der von Baeyer angegebenen Methode, durch Verseifen des Aethers mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd, dargestellt. Eine andere Darstellung der Jodpropargylsäure besteht darin, dass man eine Lösung von Jod in Jodkalium auf die Kupferverbindung des propargylsauren Calciums oder Baryums einwirken lässt; doch ist dieselbe der obigen nicht vorzuziehen, da viel Propargylsäure unverändert bleibt.

Die Jodpropargylsäure krystallisirt aus Aether in kleinen Prismen, aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die Alkali- und Erdalkalisalze geben, mit Wasser erwärmt, Monojodacetylen, $J-C\equiv C-H$.

Salze der Jodpropargylsäure.

1. Jodpropargylsaures Kalium, $J-C\equiv C-CO_2K$.

Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali neutralisirt und hierauf das zwanzigfache Volumen trockenen Aethers hinzufügt. Das Salz scheidet sich sofort in Gestalt kleiner, glänzender Nadeln ab, welche auf einem mit trockenem Aether befeuchteten Filter gesammelt, mit trockenem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden. Dasselbe ist ausserordentlich hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet
K	17.2	16.6 pCt.

2. Jodpropargylsaures Baryum, $(J-C\equiv C-CO_2)_2Ba$.

Jodpropargylsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung im Vacuum

[1]) Adolf Baeyer: Ueber Polyacetylenverbindungen; zweite Mittheilung.

eingedampft. Man erhält so das Salz als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse.

	Gefunden	Berechnet
Ba	25.99	25.91 pCt.

3. Jodpropargylsaures Kupfer, $(J—C\equiv C—CO_2)_2Cu$.

Wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferhydroxyd in einer wässrigen Lösung von Jodpropargylsäure und Eindampfen im Vacuum.

	Gefunden	Berechnet
Cu	13.82	13.96 pCt.

4. Jodpropargylsaures Silber, $J—C\equiv C—CO_2Ag$.

Salpetersaures Silber fällt aus einer wässrigen Lösung von jodpropargylsaurem Kalium einen schweren, weissen Niederschlag von jodpropargylsaurem Silber. Mit Wasser gelinde erwärmt, zersetzt sich dieses Salz unter Abscheidung von Jodsilber. Zum Zwecke der Analyse wurde es im Vacuum getrocknet, mit Salpetersäure im Rohr auf 200° erhitzt und das gebildete Jodsilber gewogen.

	Gefunden	Berechnet
AgJ	76.9	77.5 pCt.

Versuche, die Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums darzustellen, ergaben das bemerkenswerthe Resultat, dass bei der Einwirkung von Jod in Jodkalium auf diese Verbindung nicht Jodpropargylsäure, sondern ein indifferenter Körper entsteht, der sich durch die Analyse als Tetrajodäthylen, $J_2C=CJ_2$, zu erkennen gab.

	Gefunden	Berechnet
J	95.3	95.4 pCt.

Der Körper krystallisirt aus Aether in Prismen, die unscharf gegen 165° unter Zersetzung schmelzen.

Dieselbe Verbindung erhält man, neben kleinen Mengen von Dijodacetylen $J—C\equiv C—J$, durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf Acetylenkupfer.

	Gefunden	Berechnet für C_2J_4
J	95.28	95.4 pCt.

II. Substituirte Acrylsäuren.

Durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren und der freien Halogene an Jodpropargylsäure gelangt man zu einer Reihe substituirter Acrylsäuren, die im Nachfolgenden beschrieben werden.

Bromjodacrylsäure, $C_3JBrH_2O_2$.

Jodpropargylsäure löst sich leicht in kalter, rauchender Bromwasserstoffsäure, worauf sich in kurzer Zeit die Flüssigkeit mit schönen, farblosen Nadeln der Bromjodacrylsäure erfüllt. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in Gestalt schön ausgebildeter, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 96°, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Eine Halogenbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3JBrH_2O_2$
J + Br	74.79	74.72 pCt.
AgJ + AgBr	152.86	152.70 »

Die Säure ist nicht identisch mit der von Hill[1]) aus Brompropargylsäure und Jodwasserstoff dargestellten, bei 110° schmelzenden Bromjodacrylsäure.

β-Dijodacrylsäure, $C_3J_2H_2O_2$, = $J_2C{=}CH{-}CO_2H$.

Die Anlagerung von Jodwasserstoff an die Jodpropargylsäure erfolgt in derselben Weise wie die von Bromwasserstoff, wenn man die Säure in rauchender, wässriger Jodwasserstoffsäure auflöst. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Product wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt und stellt so schwach gelblich gefärbte, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 133° dar, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Eine Jodbestimmung ergab:

	Ber. für $C_3H_2J_2O_2$	Gefunden
J	78.39	77.80 pCt.

α-β-Dijodacrylsäure, $HCJ{=}CJ{-}CO_2H$.

Dieselbe entsteht durch Anlagerung von Jod an Propargylsäure. Zur Darstellung kocht man eine ätherische Lösung von Propargylsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod, verdunstet hierauf den Aether, entfärbt das erhaltene Product mit schwefliger Säure und krystallisirt aus heissem Wasser um. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst als Oel ab, welches bald zu prachtvollen Prismen erstarrt; aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Rest der Säure in centimeterlangen Nadeln.

Die α-β-Dijodacrylsäure schmilzt bei 106°, ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether;

[1]) Amer. chem. Journ. 3, 175 und diese Berichte XII, 660.

mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig (Unterschied von der β-Dijodacrylsäure).

Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	78.30	78.39 pCt.

Dibromjodacrylsäure, $JBrC{=}CBr{-}CO_2H$.

Eine Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform wird unter Abkühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so lange noch die Farbe des Broms verschwindet. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Substanz wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, und stellt dann prachtvolle, seidenglänzende, mehr als centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 147° dar, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3JBr_2HO_2$
AgJ + AgBr	171.5	171.6 pCt.

Mabery und Lloyd[1]) erhielten durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropargylsäure eine Dibromjodacrylsäure, für welche sie den Schmelzpunkt 139—140° angeben. Ob diese nun identisch ist mit der soeben von uns beschriebenen, und ob die geringe Verschiedenheit der Schmelzpunkte nur durch Verunreinigungen der einen oder anderen bedingt ist, lässt sich vorderhand nicht entscheiden.

Ein Versuch, die Dibromjodacrylsäure durch Addition von Brom an Jodpropargylsäure in wässriger Lösung zu erhalten, führte zu dem bemerkenswerthen Ergebniss, dass hierbei unter Kohlensäureabspaltung Dibromjodäthylen, $JBrC{=}CBrH$, gebildet wird.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodpropargylsäure mit Bromwasser (oder besser mit einer Lösung von Brom in wässriger Bromkaliumlösung), so verschwindet die Farbe des Broms sofort, während lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfindet und sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Der letztere wird nach beendeter Reaction mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zuerst, behufs Entfernung des überschüssigen Broms, mit schwefliger Säure, dann mit Sodalösung und endlich mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dibromjodäthylen in Form kleiner, gelblicher Prismen vom Schmelzpunkt 66°. Eine Halogenbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für C_2HBr_2J
AgBr + AgJ	180.9	180.0 pCt.

---

[1]) American chemical Journal 4, 92.

Trijodacrylsäure, $J_2C{=}CJ{-}CO_2H$.

Jodpropargylsäure wird in ätherischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt, die Lösung hierauf mit schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit und verdunstet. Die ausgeschiedene Trijodacrylsäure wird darauf aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie stellt so grosse, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 207° dar, die sich am Licht schwach roth färben. Die Säure ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3J_3O_2H$
J	84.22	84.66 pCt.

Dijodbromacrylsäure, $C_3J_2BrHO_2$, $CJ_2{=}CBr{-}CO_2H$.

Eine ätherische Lösung von Jodpropargylsäure wird mit der berechneten Menge Bromjod einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Product wird mittelst schwefliger Säure vom überschüssigen Bromjod befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Dijodbromacrylsäure in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 182°. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
AgBr + AgJ	163.8	163.2 pCt.
Br + J	83.1	82.8 »

Mabery und Llod[1]) erhielten durch Anlagerung von Jod an Brompropargylsäure eine Dijodbrompropargylsäure vom Schmelzpunkt 160°, also verschieden von der soeben beschriebenen, aus Jodpropargylsäure und Bromjod erhaltenen Dijodbrompropiolsäure. Da nun der ersteren, nach ihrer Entstehungsweise, die Formel

$$CBrJ{=}CJ{-}CO_2H$$

zukommen muss, so ergiebt sich für die letztere die schon oben angeführte Constitution

$$CJ_2{=}CBr{-}CO_2H.$$

[1]) American chemical Journal 3, 124.

454. Richard Lauch: Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Additionsproducten der unterchlorigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Da sich die Entwickelung von Chlor beim Versetzen einer Chlorkalklösung mit einer Säure schwer vermeiden lässt, hat Carius die zu seinen Versuchen nothwendige Lösung von unterchloriger Säure durch Behandlung eines Gemisches von Quecksilberoxyd und Wasser mit gasförmigem Chlor dargestellt, und spätere Experimentatoren scheinen meistens diese für die Gesundheit gefährliche und mühsame Methode beibehalten zu haben. Es war deshalb von Interesse zu ermitteln, ob es nicht doch möglich ist, das naheliegendste und einfachste Verfahren — bestehend in dem Ansäuern einer Chlorkalklösung — durch die Wahl einer geeigneten Säure brauchbar zu machen. Dies ist nun auch nach Versuchen, die Hr. Prof. v. Baeyer angestellt hat, bei Anwendung von Borsäure möglich, und ich habe daher auf seine Veranlassung eine Reihe von Experimenten angestellt um zu prüfen, wie weit sich diese neue und sehr bequeme Methode zur Darstellung von Additionsproducten organischer Verbindungen verwenden lässt. Als vorläufiges Resultat hat sich dabei ergeben, dass dieses Verfahren bei Substanzen, welche leicht unterchlorige Säure addiren, sehr brauchbar ist, indessen habe ich die Grenzen der Anwendbarkeit noch nicht ermitteln können.

Wenn ich trotzdem schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand mache, so geschieht es, weil augenblicklich mehrere Forscher mit dem Studium der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf organische Verbindungen beschäftigt sind.[1])

Die Methode besteht einfach darin, dass eine Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt mit überschüssiger Borsäure und darauf mit der berechneten Menge der organischen Substanz versetzt und einige Zeit unter Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen wird, bis die Lösung nicht mehr bleichend wirkt. Darauf extrahirt man mit Aether und verfährt weiter, wie die Natur der Substanz es verlangt.

1. Aethylchlorhydrin, $C_3H_5Cl(OH)(O.C_2H_5)$.

Allyläthyläther vom Siedepunkt 64° (bei 720 mm), dargestellt nach Brühl[2]) aus Allyljodid und Natriumäthylat, wurde zu der berechneten Menge der mit überschüssiger Borsäure versetzten Chlorkalklösung hinzugefügt und das Gemenge 12 Stunden unter öfterem Umschütteln

---

[1]) Reformatsky, Journ. f. pr. Chem. 31, 318. — Sandmeyer, diese Berichte 18, 1767.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 172.

im Dunklen stehen gelassen. Hierauf wurde die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage von borsaurem Kalk wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Aethylchlorhydrin wurde durch mehrmaliges Fractioniren rein gewonnen und zeigte dann den Siedepunkt 182—184° (bei 720 mm), sowie alle Eigenschaften der von Reboul[1]) und Henry[2]) beschriebenen Verbindung.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}O_2Cl$
Cl	26.0	25.6 pCt.

2. Chlorbromhydrin, $CH_2Br—CHCl—CH_2.OH$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Bromallyl und unterchloriger Säure erfolgte in derselben Weise, wie oben beschrieben wurde. Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Product zeigte den Siedepunkt 197—199° und sämmtliche Eigenschaften der von Henry[3]) beschriebenen Verbindung.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. f. C_3H_6ClBrO
AgCl + AgBr	190.98	191.25	191.06 pCt.

3. Diallyldichlorhydrin, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.

Das nach Berthelot und Luca[4]) aus Jodallyl mittelst Natrium dargestellte Diallyl vom Siedepunkt 58—60° (bei 720 mm) wurde in der beschriebenen Weise mit unterchloriger Säure behandelt. Nach 12stündigem Stehen wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Dichlorhydrin wurde, da es nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, behufs Entfernung niedriger siedender Producte im Vacuum auf 100° erhitzt. Es zeigte hierauf alle Eigenschaften des von Henry[5]) und Przybytek[6]) beschriebenen Körpers.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$
Cl	38.4	37.9 pCt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Supl. I, 236.
[2]) Diese Berichte V, 449 und Jahresberichte 1872, 331.
[3]) Diese Berichte VII, 758.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 100, 361.
[5]) Diese Berichte II, 279 und VII, 409.
[6]) Diese Berichte XVIII, 1350.

455. M. Dünschmann und H. von Pechmann: Ueber Substitutionsproducte der Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 15. August.)

Für die Acetondicarbonsäure, welche bei geeigneter Behandlung der Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, wurde von dem Einen von uns in diesen Berichten XVII, 2542 die Constitutionsformel $CO<\begin{matrix}CH_2-COOH\\CH_2-COOH\end{matrix}$ aufgestellt und vorläufig durch die Entstehungsweise der Verbindung und ihre Spaltbarkeit in Kohlensäure und Aceton begründet. Behufs einer strengen Prüfung auf die Richtigkeit dieser Annahme war es noch erforderlich, das Vorhandensein zweier mit Ketongruppen verbundener Methylengruppen experimentell nachzuweisen. Wir haben uns dieser Aufgabe unterzogen und theilen die gewonnenen Resultate in Kürze mit, indem wir uns eine ausführliche Publication derselben vorbehalten.

Das Ausgangsmaterial unserer Untersuchung war der Aethyläther der Acetondicarbonsäure, welche nach bekannten Methoden dargestellt ein schwach gefärbtes, öliges Liquidum bildet, das in einer Kältemischung flüssig bleibt und sich unter gewöhnlichem Druck nicht ohne bedeutende Zersetzung destilliren lässt.

Der Acetondicarbonsäureäther besitzt wie der Malonsäureäther und der Acetessigäther die Fähigkeit, Wasserstoff unter Bildung salzartiger, krystallisirender Verbindungen gegen gewisse Metalle, namentlich Alkalien und Kupfer, und das eingetretene Metall wiederum gegen Alkylreste auszutauschen. Mittelst eines Verfahrens, welches der Darstellung substituirter Acetessigäther entspricht, ist es gelungen, successive vier Alkylreste in das Molekül des Acetondicarbonsäureäthers einzuführen und dadurch den Nachweis für die Anwesenheit zweier an CO gebunder Methylengruppen zu bringen.

Die von uns dargestellten Aethyl- und Benzyl- substituirten Acetondicarbonsäureäther zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten eine grosse Analogie mit dem Acetondicarbonsäureäther selbst, namentlich theilen sie mit letzterem die Fähigkeit, durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in Ketone überzugehen, eine Verwandlung, welche der Ketonspaltung des Acetessigäthers entspricht; die der sogenannten Säurespaltung des letzteren entsprechende Reaction ist bei den Acetondicarbonsäureäthern noch nicht beobachtet worden. Ein näheres Studium der Ketonspaltung führte zu dem Resultate, dass die Substitution der vier Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen in bestimmter Reihenfolge stattfindet und die so entstehenden Verbindungen durch folgende Formel, worin R einen Alkylrest bedeutet, ausgedrückt werden können:

$$CO<\begin{array}{l}CHR-COOC_2H_5\\ CH_2\ -COOC_2H_5\end{array}$$

$$CO<\begin{array}{l}CHR-COOC_2H_5\\ CHR-COOC_2H_5\end{array}$$

$$CO<\begin{array}{l}CR_2\ -COOC_2H_5\\ CHR-COOC_2H_5\end{array}$$

$$CO<\begin{array}{l}CR_2\ -COOC_2H_5\\ CR_2\ -COOC_2H_5\end{array}$$

Das Auftreten eines unsymmetrisch constituirten Disubstitutionsproductes ist nicht beobachtet worden. Die dargestellten Verbindungen sind theils flüssig, theils krystallisirte Körper, die Aethylderivate lassen sich unter verminderten Druck ohne Zersetzung destilliren. Ferner soll hier noch die interessante Erscheinung hervorgehoben werden, dass diejenigen der untersuchten Alkyl- substituirten Acetondicarbonsäureäther, in welchen eine gerade Anzahl von Methylenwasserstoffen vertreten ist, eine viel grössere Beständigkeit besitzen als diejenigen mit einer ungeraden Zahl von Alkylen; auch gelang es, die den ersteren, nicht aber die den letzteren entsprechenden substituirten Acetondicarbonsäuren durch Verseifung darzustellen.

Eine willkommene Bestätigung der jetzt kaum mehr zweifelhaften Constitution der Acetondicarbonsäure erblicken wir endlich darin, dass es gelang, aus letzterer durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifen des entstandenen Nitriles künstlich wieder Citronensäure darzustellen. Durch diese Synthese ist aufs Neue der Beweis geliefert, dass die Bildung von ketonartigen Verbindungen aus α-Oxysäure durch Abspaltung von Ameisensäure nichts anders ist als die Umkehrung der längst bekannten Synthese jener Säuren durch Addition von Blausäure an Aldehyde und Ketone.

---

456. H. von Pechmann und H. Stokes: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die zahlreichen in neuerer Zeit ausgeführten Synthesen pyridinartiger Verbindungen aus Ammoniak und stickstofffreien Substanzen haben uns veranlasst, das Verhalten der Acetondicarbonsäure gegen Ammoniak zu untersuchen. Wir theilen die wichtigsten der bis jetzt gewonnenen Resultate mit, um unsere Untersuchung ungestört zu Ende führen zu können.

Während die Acetondicarbonsäure durch Ammoniak unter lebhafter Reaction tief greifende Veränderungen zu erleiden scheint, entstehen aus Acetondicarbonsäureäthyläther und wässerigem Ammoniak je nach Mengenverhältniss und Einwirkungsdauer verschiedene Körper. Der beständigste derselben ist näher untersucht worden und soll als β-Oxyamidoglutaminsäureäther[1]) bezeichnet werden. Er entsteht nach der Gleichung:

$$CO\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{---}COOC_2H_5\\CH_2\text{---}COOC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3$$

$$= C_2H_5OH + C(OH)NH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{---}CONH_2\\CH_2\text{---}COOC_2H_5\end{matrix}$$

und bildet farblose bei 86° schmelzende Nadeln. Durch Säuren wird die Verbindung unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt, durch die Einwirkung von Alkalien dagegen geht sie in eine neue Substanz von gleichem Stickstoffgehalt über, für welche wir, ohne über ihre Constitution definitiv zu entscheiden, die Bezeichnung Glutazin vorschlagen; jedoch sprachen bis jetzt viele Anzeichen dafür, dass in dieser Verbindung ein Pyridinderivat von der Zusammensetzung eines Dioxyamidopyridins vorliegt. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$C(OH)NH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{---}CONH_2\\CH_2\text{---}COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O + C_2H_6O + C_5N_2H_6O_2,$$

und sie bildet farblose Nadeln, welche sich bei hoher Temperatur zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Das Glutazin besitzt wenig Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, beständiger ist es gegen Alkalien. Von Oxydationsmitteln wird es leicht angegriffen. Eine glatte Spaltung kann durch energische Behandlung mit Bromwasser bewirkt werden, wobei es unter gleichzeitig stattfindender Oxydation und Substitution in Pentabromacetylacetamid $CBr_3 . CO . CBr_2\text{---}CONH_2$ verwandelt wird, welches sich weiterhin leicht zu Dibrommalonamid und Dibromacetamid abbauen lässt.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin verläuft unter gleichzeitiger Bildung vier neuer chlorhaltiger Körper, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln veranschaulicht wird:

1.	$C_5N_2H_4Cl_2O_2$	Schmelzpunkt	241.5°
2.	$C_5N_2H_3Cl_3O$	»	282°
3.	$C_5N_2H_3Cl_3$	»	157.5°
4.	$C_5N_2H_2Cl_4$	»	212°

Die Untersuchung der bei dieser Reaction vorherrschend entstehenden Verbindungen 2 und 4 hat ergeben, dass die Bindung der

[1]) Analog Oxaminsäure, Succinaminsäure; die »Glutaminsäure« von Pitthausen ist Amidoglutarsäure.

Chloratome von verschiedener Festigkeit ist, indem ein Chlor der Tetrachlorverbindung — aber scheinbar auch nur eines — glatt durch Aethoxyl substituirt werden kann. Da der so entstehende Aether $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$ (Schmp. 83°) durch Abspaltung der Aethylgruppe in die Verbindung 2 übergeht, so muss das labile Chloratom der Tetrachlorverbindung einer in jener vorhandenen Hydroxylgruppe entsprechen. Eine totale Elimination des Chlors dürfte sich bei energischer Behandlung mit Jodwasserstoff ausführen lassen, und unsere vorläufigen Versuche scheinen darauf hinzudeuten, dass die Tetrachlorverbindung auf dem angedeuteten Wege in das von Ost entdeckte γ-Oxypyridin übergeht.

Neben der Einwirkung von Ammoniak haben wir auch das Studium des Verhaltens von Aminbasen gegen Acetondicarbonsäure in Angriff genommen. Nähere experimentelle Daten gedenken wir im Zusammenhange mit den definitiven Resultaten der Untersuchung zu publiciren.

---

457. Alfred Senier: Beitrag zur Geschichte der Formyl- und Thioformyl-Verbindungen des Anilins und seiner Homologen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DCI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einigen Jahren hat Nicol[1]) die interessante Beobachtung gemacht, dass Thioformanilid beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180° in einen Körper übergeht, dessen Zusammensetzung dem doppelten Moleküle der Thioverbindung, vermindert um 1 Molekül Schwefelwasserstoff, entspricht; allein die Natur dieser Substanz blieb unermittelt. In der Hoffnung, dass das Studium der Homologen des Thioformanilids zur Aufklärung der Reaction beitragen würde, unternahm ich zunächst die Darstellung der Formyl- und Thioformylderivate des *o*- und *p*-Toluidins und endlich die des Pseudocumidins.

Das erste Glied dieser Reihe, das Thioformanilid, wurde zuerst von Hofmann[2]) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Isocyanphenyl erhalten. Dasselbe entsteht auch, wie Bernthsen[3]) ge-

---

[1]) Nicol, diese Berichte XV, 211.

[2]) Hofmann, diese Berichte X, 1095.

[3]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 35.

funden hat, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in geschmolzenes Methenyldiphenylamidin unter Austritt eines Moleküls Anilin. Später hat Hofmann[1]) eine bequemere Methode der Gewinnung dieses Körpers in der Behandlung der Formylverbindung des Anilins mit Phosphorpentasulfid gefunden, welches seinen Schwefel mit dem Sauerstoffe der Formylgruppe austauscht.

Das letztere Verfahren wendete ich an zur Darstellung der Thioformylderivate des *o*- und *p*-Toluidins und des Pseudocumidins. Die Reaction verläuft jedoch bei diesen Basen weit complexer, als bei dem Anilin, obgleich auch dieses, nach Hofmann's Angabe, nicht mehr als 60 pCt. an Thioformanilid liefert, und diese Ausbeute nur dann erzielt wird, wenn man mit kleinen Quantitäten arbeitet. Durch Behandeln von *o*- und *p*-Toluidin mit Schwefelphosphor entstehen neben den Thiokörpern Amidine, geringe Mengen von Phosphorverbindungen und harzartige Producte. Die Amidine werden offenbar in zweiter Phase aus den geschwefelten Verbindungen gebildet, denn, erhitzt man diese für sich, so gehen sie vollständig in erstere über. In der That kann die Einwirkung von Schwefelphosphor auf Formanilid und dessen Homologen zur Darstellung der Amidine dienen.

Thioform-*o*-toluidid. Das durch Destillation von Ameisensäure und *o*-Toluidin entstehende Form-*o*-toluidid[2]), welches ebenso wie der entsprechende Körper des *p*-Toluidins eine Natriumverbindung liefert, wird mit Schwefelphosphor in den von Hofmann angegebenen Verhältnissen — 5 Theile des formylirten Toluidins und 3 Theile Phosphorpentasulfid — innig gemischt und in einem Paraffinbade unter öfterem Umrühren digerirt, bis eine deutliche Gasentwickelung eintritt und ein bitterer Geschmack sich zu erkennen giebt. Dies findet bei 120° statt, welche Temperatur nicht überschritten werden darf, weil bei Steigerung derselben der Thiokörper in das Amidin übergeht. Die erkaltete Masse wird nunmehr mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und aus dem Filtrat das Thioform-*o*-toluidid durch Salzsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt 13 — 14 pCt. Aus Alkohol krystallisirt diese Substanz in gelben, bei 94—96° schmelzenden Nadeln, sie besitzt einen äusserst bitteren Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ NH\,.\,CHS & (2)\end{matrix}$$

entsprechen folgende Werthe:

[1]) Hofmann, diese Berichte XI, 338.

[2]) Ladenburg, diese Berichte X, 1129.

	Theorie		Versuch I.	II.
C_8	96	63.58	63.15	—
H_9	9	5.96	6.38	—
N	14	9.27	—	—
S	32	21.19	—	21.66
	151	100.00		

Concentrirte Natronlauge zersetzt das Thioformtoluidid besonders beim Erwärmen in Toluidin und Ameisensäure; von kalter, verdünnter Natronlauge wird es jedoch ohne Zersetzung aufgenommen und kann aus dieser Lösung durch eine Säure wieder abgeschieden werden. Im geschlossenen Rohre erhitzt, erleidet es eine Veränderung, auf die ich später zurückkommen werde.

Durch Destillation des Thioform-*o*-toluidids *in vacuo* entsteht unter Austritt von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff — welch' letzterer durch Triäthylphosphin nachgewiesen wurde — das Methenyldiorthotolylamidin. Dasselbe schmilzt constant bei 151°, während Ladenburg[1]), der zuerst diesen Körper beschrieben hat, den Schmelzpunkt 150—153° angiebt.

Die Formel

$$HC\begin{matrix}\nearrow NC_7H_7 \\ \searrow NH.C_7H_7\end{matrix}$$

verlangt:

	Theorie		Versuch I.	II.
C_{15}	180	80.36	80.69	—
H_{16}	16	7.14	7.41	—
N_2	28	12.50	—	12.43
	224	100.00		

Dieselbe Substanz ist in dem bei der Bereitung der Thioverbindung bleibenden, in Natronlauge unlöslichen Rückstande in beträchtlicher Menge vorhanden und kann demselben durch Alkohol entzogen werden.

Thioform-*p*-toluidid. Das zur Darstellung desselben erforderliche Form-*p*-toluidid wird in analoger Weise, wie die Orthoverbindung erhalten. Schmelzpunkt (52—53°) und Eigenschaften stimmen mit den von Tobias[2]) bereits angegebenen überein. Die Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCHO & (1) \\ CH_3 & (4)\end{matrix}$$

wurde überdies noch durch die Analyse bestätigt:

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte X, 1260.

[2]) Tobias, diese Berichte XV, 2446.

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	71.11	71.62	—
H_9	9	6.67	6.86	—
N	14	10.37	—	10.57
O	16	11.85	—	—
	135	100.00		

Behufs Ueberführung des Form-*p*-toluidids in den Thiokörper wird dasselbe mit Schwefelphosphor erhitzt, bis die Gasentwickelung beginnt. Die Temperatur, bei welcher dieselbe eintritt, liegt ungefähr 10 Grade höher, als bei dem entsprechenden Gliede der Orthoreihe, sie ist indess schwer so zu regeln, dass die Thioverbindung nicht zum grössten Theile in das Amidin verwandelt wird. Die beste Ausbeute an Thioform-*p*-toluidid, nämlich 3—4 pCt., wird erzielt, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt dasselbe den Schmelzpunkt 173.5°.

Der Formel

$$C_6H_4 <\begin{matrix} CH_3 \\ NHCHS \end{matrix}$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	63.58	63.93	—
H_9	9	5.96	6.43	—
N	14	9.27	—	—
S	32	21.19	—	21.25
	151	100.00		

Lösungsmitteln und Natronlauge gegenüber zeigt diese Substanz dasselbe Verhalten, wie diejenige der Orthoreihe. Im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt liefert sie keine krystallisirte Verbindung, sondern ein Oel. *In vacuo* destillirt wird sie in das Amidin verwandelt, welches auch in dem in Natronlauge unlöslichen, von der Darstellung des Thioproductes bleibenden Rückstande enthalten ist und aus diesem durch Alkohol ausgezogen werden kann. Wird dieser Rückstand jedoch vorher mit kochendem Wasser behandelt, so geht in dasselbe gewöhnlich eine in gelben Nadeln krystallisirende Phosphorverbindung über, allein in so geringer Quantität, dass sie zur vollständigen Reinigung nicht ausreichte. Die Substanz schmilzt bei ca. 250°, enthält Phosphor und Stickstoff, aber keinen Schwefel. Die Elementaranalyse gab folgende Werthe: C = 56.47 pCt., H = 6.95 pCt. Dieser Körper gehört wahrscheinlich zu der Klasse von Verbindungen,

welche Jackson und Menke[1]) durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Anilin erhielten.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das Thioform-*p*-toluidid auch nach der Vorschrift von Bernthsen und dem von Hofmann zuerst angegebenen Verfahren dargestellt wurde; beide Methoden bieten jedoch der von mir angewendeten gegenüber keine Vortheile.

Wie bei der Darstellung der Thioderivate der Toluidine sich gleichzeitig die entsprechenden Amidine bilden, wie ferner letztere auch bei der Destillation jener geschwefelten Verbindungen *in vacuo* entstehen, so tritt auch bei der Bereitung des Thioanilids und bei der Destillation desselben das Methenyldiphenylamidin auf.

Das Methenyldi-*p*-tolylamidin schmilzt bei 141°, es liefert ein schön krystallisirendes Platinsalz,

$$\left[HC\begin{matrix}\nearrow NC_7H_7, HCl \\ \searrow NHC_7H_7\end{matrix}\right]_2 PtCl_4,$$

welches 22.95 pCt. Pt enthält, während der Versuch 22.69 pCt. ergab. Das Amidin ist in Wasser unlöslich, wird von Aether und Alkohol aufgenommen und krystallisirt aus letzterem in rhombischen Prismen; es giebt ein in Wasser lösliches, in Salzsäure unlösliches Chlorhydrat.

Formpseudocumidid wird durch Destillation äquivalenter Mengen Pseudocumidins und Ameisensäure und Umkrystallisiren des starren Destillats aus Alkohol in bei 121° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, farblosen Prismen erhalten.

Die Formel

$$C_6H_2\begin{matrix}\nearrow (CH_3)_3 \\ \searrow NHCHO\end{matrix}$$

verlangt:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	73.62	73.67
H_{13}	13	7.98	8.33
N	14	8.59	—
O	16	9.81	—
	163	100.00	

Mit Phosphorpentasulfid behandelt liefert dasselbe krystallisirte Verbindungen von analogem Charakter, wie die entsprechenden Toluidinderivate. Das Thioformcumidid zeigt dieselben Eigenschaften wie seine niederen Homologen; es stand mir jedoch keine genügende Quantität dieser Verbindung zur Verfügung, um sie vollständig zu reinigen, sie zumal von dem ihr anhaftenden Schwefel zu befreien, so

[1]) Jackson und Menke, Amer. Chem. Journ. 1882—83, 380.

dass die Analyse einen zu hohen Schwefelgehalt ergab. Während die Theorie 17.88 pCt. Schwefel verlangt, wurden 19.9 pCt. gefunden.

Verhalten des Thioformanilids und seiner Homologen beim Erhitzen in geschlossenen Röhren.

Die Thioderivate des *o*- und *p*-Toluidins und des Pseudocumidins zeigen beim Erhitzen im geschlossenen Rohre ein dem Thioformanilid analoges Verhalten. Genauer studirt wurde nur die Verbindung, welche aus dem Thioform-*o*-toluidid entsteht. Wird letzteres sieben Stunden auf 190° im Einschlussrohre erhitzt, so entweicht beim Oeffnen desselben Schwefelwasserstoff. Das Digestionsproduct besteht aus einem Oele und einer festen, krystallinischen Masse, welche, nach Entfernung des ersteren durch wenig Alkohol, aus Weingeist in Nadeln erhalten wird, die bei 160° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und, wie der entsprechende Körper aus Thioformanilid, keinen bitteren Geschmack zeigen. Eine Schwefelbestimmung ergab 12.32 pCt. Schwefel. Die Verbindung ist daher ein Homologon der von Nicol dargestellten Substanz, entstanden durch Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff aus 2 Molekülen Thioform-*o*-toluidid. Die Formel $C_{16}H_{16}N_2S$ verlangt 11.94 pCt. Schwefel.

Während beim Erhitzen von Thioformanilid und Thioform-*o*-toluidid neben der krystallisirten Verbindung eine ölige Substanz entsteht, ist das Digestionsproduct des Thioform-*p*-toluidids ausschliesslich ein Oel. Mit Wasserdämpfen behandelt wird dasselbe zwar nicht übergetrieben, es setzen sich aber aus ihm Krystalle ab.

Behufs Aufklärung der Constitution der aus dem Thioformanilid und seinen Homologen entstehenden Verbindungen habe ich zwei Versuche angestellt, die indess nicht zum Ziele führten. Ich behandelte zunächst Methylendiphenyldiamin mit Schwefelkohlenstoff und gelangte zu einer Substanz, der wahrscheinlich die Formel

$$CH_2\begin{matrix} \diagup NC_6H_5 \diagdown \\ \diagdown NC_6H_5 \diagup \end{matrix}CS$$

zukommt; dieselbe besitzt jedoch ganz andere Eigenschaften, als die von Nicol erhaltene Verbindung. Gleichfalls verschieden von letzterer ist das Einwirkungsproduct von Methylenjodid auf Sulfocarbanilid.

Im Anschluss an diese Mittheilung will ich noch die

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Formyl- und Thioformylderivate des Anilins und seiner Homologen

kurz erwähnen.

Mischt man Phenylisocyanat mit einer wasserfreien, alkoholischen Lösung der Formyl- und Thioformylverbindungen, so scheiden sich

nach einiger Zeit glänzende Krystalle aus, welche viel höhere Schmelzpunkte zeigen als die Ausgangsproducte. Eine bessere Ausbeute an diesen neuen Körpern erzielt man, wenn die Formyl- oder Thioformylderivate mit dem Isocyanat in geschlossenen Röhren bei 100° digerirt werden. Man wäscht alsdann das Reactionsproduct mit wasserfreiem Aether, in dem die entstandenen Verbindungen unlöslich sind, und krystallisirt letztere aus Alkohol um. Mit dem näheren Studium dieser Substanzen, die unzweifelhaft Harnstoffe sind, bin ich noch beschäftigt.

---

458. E. Ostermayer: Ueber das Coffeïnchlorjod.

(Eingegangen am 15. August.)

In dem Heft XI dieser Berichte veröffentlichte Hr. Dr. M. Dittmar eine Abhandlung »über die Reaction zwischen Chlorjod und den Alkaloïden«, welche mich zu nachfolgender Erwiderung veranlasst.

Schon vor nahezu vier Jahren, als ich mich mit dem Studium des Chinolins beschäftigte, versuchte ich auch eine Nitrosoverbindung desselben darzustellen und zwar nach der für tertiäre Basen üblichen Methode. Um hierbei einen Ueberschuss an Nitrit zu constatiren, setzte ich einige Krystalle Jodkalium und etwas Stärkekleister zu. Nach einigen Tagen hatten sich schöne, bronzefarbige Krystalle abgesetzt, die meine Aufmerksamkeit erregten, indessen fand ich erst später Gelegenheit, der Sache näher zu treten, als ich in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Schmitt zu Wiesbaden Hrn. Dittmar veranlasste, diesen Versuch zu wiederholen.

Der Verlauf dieser Untersuchung führte nun zur Entdeckung des Chinolinchlorjods resp. Chinojodins und gab mir ferner die Veranlassung, gemeinsam mit Dittmar auch nach anderer Richtung hin die Chlorjodsalzsäure in ihrem Verhalten gegen organische Körper näher zu studiren.

Die Resultate dieser Arbeiten sind in den »Mittheilungen aus der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungsanstalt und chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden« niedergelegt.

Diese Bemerkungen vorausgeschickt, wende ich mich zu den weiteren Consequenzen, welche sich aus jenen Untersuchungen ergaben.

In Heft V, S. 600 dieser Berichte versuchte ich bereits den Beweis dafür zu erbringen, dass das Chlorjod in diesen Verbindungen

nicht an den Stickstoff des Pyridinkerns gebunden sei, sondern dass diese Körper einfach als molekulare Verbindungen zu betrachten seien. Diese Annahme wird jetzt durch die weiteren Untersuchungen Dittmar's bestätigt.

Die Aufstellung des Satzes: Alle Alkaloïde, welche auf Chlorjod reagiren und dabei die charakteristischen, hellgelben Niederschläge mit der später zu beschreibenden Ammoniakreaction geben, enthalten einen oder mehrere Pyridinkerne etc. scheint mir aber sehr gewagt, wenn er schon im ersten Augenblick manches für sich hat, denn gleich das erste Alkaloïd, welches Dittmar anführt, widerspricht diesem Dogma.

Vor einiger Zeit habe ich nämlich gleichfalls eine Reihe verschiedener Alkaloïde, wie sie in unserer Fabrik dargestellt werden, auf ihr Verhalten gegen Chlorjod geprüft und unter anderem dabei gefunden, dass auch das Coffeïn eine derartige Reaction eingeht und zwar in sehr schöner Weise. Concentrirte Lösungen dieser Base geben nämlich sofort den charakteristischen gelben Niederschlag und zwar in krystallinischem Zustande, verdünntere lassen nach einiger Zeit goldgelbe Nadeln fallen.

Das salzsaure Coffeïnchlorjod erhält man am schönsten aus heisser Salzsäure. An der Luft getrocknet hält es sich, wie es scheint, unverändert, es schmilzt bei 175°. Beim Kochen mit Wasser spaltet sich Jod ab, und mit Ammoniak giebt es ebenfalls den bekannten grünlichschwarzen Niederschlag.

Es verhält sich somit ganz wie die analoge Verbindung des Chinolins oder Pyridins.

Durch die schönen Arbeiten E. Fischer's ist aber zweifellos festgestellt, dass das Coffeïn sich von der Harnsäuregruppe ableitet, es enthält also keinen Pyridinring und doch giebt es die dieser Körperklasse eigene Chlorjoddoppelverbindung.

Es wäre jedenfalls sehr interessant, weitere Versuche in bezeichneter Richtung auszuführen. Mir selbst gestattet es die Stellung als Mitinhaber der Firma H. Trommsdorff vorläufig nicht, darauf zurückzukommen.

Erfurt, im August 1885.

459. Josef Messinger: Ueber das Thioxen des Steinkohlentheers.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Acetylirung des Thioxens.

Bekanntlich gelingt die Acetylirung des Thiophens[1]), wenn man 50procentiges Thiophen mit Ligroïn verdünnt, dieses mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt und in die Mischung partienweise Aluminiumchlorid einträgt. Ich stellte den Versuch mit meinem Rohthioxen in derselben Weise an; ich verdünnte dasselbe ebenfalls mit Ligroïn und versetzte mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Nach vollkommener Reinigung, auf deren Beschreibung ich noch später zurückkomme, erhielt ich ein Product, welches, wie die Analyse erwies, blos 80 pCt. Acetylthioxen enthielt, das Uebrige war Acetylxylol, welches vom Acetylthioxen durch Fractionirung nicht getrennt werden konnte.

Dann versuchte ich die Acetylirung des Xylols in der Weise zu verhindern, dass ich zur vollständigen Acetylirung des Thioxens ungenügende Mengen Aluminiumchlorids eintrug; da, wie die Analyse des zuerst erhaltenen Productes ergeben hat, das Thioxen sich an der Acetylirung in viel grösserer Menge betheiligt als das Xylol, so war bei Anwendung von nur geringen Mengen Aluminiumchlorid zu erwarten, dass die Einwirkung auf das Xylol gänzlich unterbliebe. Jedoch auch diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultate, denn auch das auf diese Weise erhaltene Product bestand aus einem Gemenge von Acetylthioxen und Acetylxylol.

Es blieb nichts anderes übrig als die Acetylirung mit reinem Thioxen vorzunehmen. Nach vielen Versuchen bin ich zu einem Verfahren gelangt, welches 85—90 pCt. der theoretischen Ausbeute liefert.

5 g reines Thioxen werden mit 100 g Ligroïn verdünnt, zu dem Gemenge werden 3.5 g Acetylchlorid zugesetzt und nun erfolgt das portionenweise Eintragen des Aluminiumchlorids und zwar unter fortwährendem Schütteln. Die Reaction tritt unter Salzsäureentwicklung ein, am Boden des Kolbens bildet sich ein schwarzes Oel und dicke Klumpen von organischen Aluminiumverbindungen scheiden sich aus. Wollte man mit dem Zusatz des Aluminiumchlorids nur so lange fortfahren, als Salzsäuredämpfe sich entwickeln, und dies als das Ende der Reaction betrachten, so würde sich die Ausbeute bedeutend reduciren. Ich fand es für nothwendig, das Gemenge nach jedem zweitmaligen Eintragen des Aluminiumchlorids auf dem Wasserbade zu

[1]) Diese Berichte XVII, 2643.

erwärmen; dadurch erreichte ich, dass die Aluminiumverbindungen sich zersetzten und die Reaction noch lebhafter eintrat, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wurde. Ich schüttete hernach das Product in Wasser. Die Ligroïnlösung des Acetylthioxens schwimmt auf dessen Oberfläche und kann mittelst des Scheidetrichters leicht getrennt werden. Das Wasser enthält noch Spuren des Productes, die mit Aether ausgezogen werden können. Sowohl der Ligroïn-, als der Aetherauszug werden mit verdünnter Sodalösung gewaschen, hernach über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Ligroïns geht eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, welche bei nochmaligem Destilliren farblos erhalten werden kann.

Weit einfacher kann das Acetylthioxen rein erhalten werden, wenn man das in Wasser geschüttete Gemenge mit Wasserdämpfen destillirt. Anfangs geht reines Ligroïn über, hernach destillirt Wasser. Die Vorlage wird nun gewechselt. Bald destillirt ein schweres Oel, das nahezu reines Acetylthioxen ist. Diese Reinigungsmethode ist um so mehr zu empfehlen, da das Acetylthioxen ganz genau von Ligroïn getrennt werden kann, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wird; ferner erspart man das Ausziehen mit Aether. Nach dem Trennen des Acetylthioxens vom Wasser mittelst des Scheidetrichters wird es über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Acetylthioxen, $C_4HS\begin{cases} CH_3 \\ CO - CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$.

Das Acetylthioxen ist eine wasserklare, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 223—224° (uncorr.), besitzt einen nicht unangenehmen Geruch und färbt sich in kurzer Zeit an der Luft dunkel.

Die Analyse bewies die Formel:

$$C_4HS\begin{cases} CH_3 \\ CO - CH_3 \\ CH_3 \end{cases}.$$

I. 0.0887 g Substanz gaben 0.1329 g $BaSO_4$, entsprechend 0.01825 g Schwefel.

II. 0.1849 g Substanz gaben 0.2803 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03849 g Schwefel.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_8H_{10}SO$
S	20.57	20.81	20.77 pCt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes des Acetylthioxens.

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 17° = 1.9715 g.

» » Acetylthioxens im Pyknometer bei 17° = 2.1510 g.

Darnach beträgt das specifische Gewicht des Acetylthioxens bei 17°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 1.0910.

Wird eine Spur Acetylthioxen mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine sehr schöne, rothe Färbung ein, ebenso erhält man mit Phenantrenchinon, in Eisessig gelöst, die Laubenheimer'sche Reaction mit rothviolettem Farbenton.

Brom und Salpetersäure reagiren, wie es scheint, sehr leicht mit Acetylthioxen. Sein Verhalten gegen Oxydationsmittel wird weiter unten besprochen.

Acetylthioxen und Hydroxylamin.

Dimethylthiënylmethylacetoxim, $C_4HS \begin{cases} CH_3 \\ CNOH - CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$.

2 g Acetylthioxen wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Natriumalkoholat unter Rückfluss mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, es bildete sich eine Emulsion. Ich zog dieselbe mit Aether aus, liess letzteren abdunsten und krystallisirte den ausgeschiedenen Krystallbrei aus Ligroïn um. So erhielt ich weisse, dicke Nädelchen vom Schmelzpunkte 65°.

Der Körper besass nach der Analyse die Formel:

$$C_4HS \begin{cases} CH_3 \\ CNOH - CH_3 \\ CH_3 \end{cases}.$$

0.2116 g Substanz gaben 16.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 719 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}SNO$
N	8.28	8.28 pCt.

Phenylhydrazin reagirt ebenfalls mit Acetylthioxen, da es aber Schwierigkeiten machte, das Einwirkungsproduct krystallisirt zu erhalten, so unterblieb die nähere Untersuchung der Substanz.

Versuche zur Darstellung einer Thiophentricarbonsäure. Oxydation des Acetylthioxen.

Bekanntlich giebt das Acetothiënon[1]) bei der Oxydation mit Kalipermanganat neben Thiënylglyoxylsäure eine Thiophenmonocarbonsäure. Es war daher zu erwarten, dass das Acetylthioxen, der gleichen Behandlung unterworfen, eine Thiophentricarbonsäure liefern würde, indem die beiden Methylgruppen und der Acetylrest Veranlassung zur Entstehung dreier Carboxyle geben.

[1]) Diese Berichte XVII, 2645.

Acetylthioxen wird in der That von alkalischer Kalipermanganatlösung sehr leicht, sogar in der Kälte schon, oxydirt. Nachdem das Oxydationsgemisch zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt worden war, wurde vom Braunstein abfiltrirt, die klare Lösung concentrirt, angesäuert und mehrmals mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess, nachdem der Aether verdunstet war, eine bräunlich gefärbte Masse, die je nach der Menge des zur Oxydation angewandten Kalipermanganats eine verschiedene Beschaffenheit besass. Wenn ich vom Oxydationsmittel die theoretische Menge genommen hatte, so war das Oxydationsproduct mit einer öligen Substanz vermengt, während es bei Anwendung eines Ueberschusses an Kalipermanganat eine ziemlich trockene Masse vorstellte. Wahrscheinlich entsteht im ersten Fall ein gewisses Quantum Dimethylthiënylglyoxylsäure. Alle Versuche, durch Umkrystallisiren oder durch Ueberführen in Salze und nachherige Zerlegung derselben die reine Thiophentricarbonsäure herzustellen, schlugen fehl.

Ich versuchte nun einen Methylester der Tricarbonsäure darzustellen, der dann durch Verseifung die freie Säure hätte geben müssen. Zu dem Zwecke wurde das Oxydationsproduct des Acetylthioxens in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit Silbernitrat gefällt. Es fiel ein gelbliches Silbersalz, das nach dem Trocknen mit wasserfreiem Aether und Jodäthyl erwärmt wurde. Die vom Jodsilber befreite Lösung hinterliess beim Verdunsten eine mit einer öligen Substanz vermischte Krystallmasse. Diese wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden Blättchen erhalten, die den

Trimethylester der Thiophentricarbonsäure,

$$C_4HS\begin{cases}COO-CH_3\\COO-CH_3,\\COO-CH_3\end{cases}$$

vorstellten, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.0636 g Substanz gaben 0.0568 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0077 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}SO_6$
S	12.27	12.40 pCt.

Der Trimethylester schmilzt bei 118° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die ihm zu Grunde liegende Tricarbonsäure konnte ich wegen Mangels an Substanz nicht isoliren.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

460. R. Nahnsen: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf Dijodthiophen.

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem ich gezeigt hatte, dass man mittelst der Wurtz'schen Synthese im Stande ist, vom Monojodthiophen, C_4H_3JS, zu einer Thiophenmonocarbonsäure zu gelangen[1]), habe ich es versucht, auf dem gleichen Wege das Dijodthiophen, $C_4H_2J_2S$, in eine Thiophendicarbonsäure überzuführen.

Dijodthiophen wurde mit dem gleichen Gewicht Chlorkohlensäureäther und überschüssigem einprocentigen Natriumamalgam mehrere Stunden lang erwärmt. Nach dieser Zeit befand sich über dem Quecksilber eine feste, braune Masse, die durch Zusatz von noch etwas Chlorkohlensäureäther und Toluol verflüssigt wurde, worauf das Erwärmen fortgesetzt wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die alkalische Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, hierauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und dann angesäuert. Es fiel ein braun gefärbter, harziger Niederschlag. Er wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgezogen und die nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende feste Masse, wie auch der zuerst erhaltene Niederschlag in kohlensaurem Ammon gelöst. Die vereinigten Lösungen wurden behufs Entfärbung mit Thierkohle gekocht, dann angesäuert, und die saure Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt.

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation liessen sich nur Spuren einer festen Säure nachweisen, die entweder Jodthiophensäure, $C_4H_2JS . COOH$, oder Thiophendicarbonsäure, $C_4H_2S(COOH)_2$, war.

Im Destillat hingegen wurde durch Extraction mit Aether ziemlich viel von einer festen Substanz erhalten, die zur weiteren Reinigung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So wurden feine, weisse Kryställchen gewonnen, die den Schmelzpunkt 124.5—125^0 besassen. Dies sprach dafür, dass die entstandene Substanz β-Thiophensäure war. Der Körper liess sich in ein schön krystallisirendes Silbersalz überführen, das die Zusammensetzung des thiophensauren Silbers besass.

0.06065 g des Salzes lieferten 0.02803 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S . COOAg$
Ag	46.22	45.93 pCt.

Das einzige Reactionsproduct, das sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf Dijodthiophen mit Sicherheit nachweisen lässt, ist also β-Thiophensäure.

Zürich, chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnikums.

[1]) Diese Berichte XVII, 2192.

461. Richard Bonz: Synthese der Thiophendicarbonsäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die vorhergehende Arbeit von Nahnsen habe ich die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf das Dibromthiophen, $C_4H_2Br_2S$, untersucht.

Bekanntlich lässt sich *m*-Dibrombenzol mittelst der Wurtz-schen Synthese in Isophtalsäure umwandeln[1]). Da nun aber Professor V. Meyer dem Dibromthiophen eine Constitution zuschrieb, wonach es eine Paraverbindung sein sollte, so habe ich auf seine Veranlassung zunächst das Verhalten des *p*-Dibrombenzols gegen Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam geprüft.

Mischt man gleiche Theile *p*-Dibrombenzol und Chlorkohlensäureäther mit überschüssigem einprocentigen Natriumamalgam und erhitzt die Mischung im Salzbade auf 110^0, so erstarrt die Flüssigkeit über dem Quecksilber allmählich zu braunen Klumpen. Nach 6 Stunden wird der Process unterbrochen, das Quecksilber abgegossen und die Reactionsmasse mehrmals mit Aether extrahirt. Dann wird der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel mit alkoholischem Kali verseift. Wird nach dem Verjagen des Alkohols Wasser zugesetzt, das sich abscheidende feste Dibrombenzol abfiltrirt und das Filtrat dann angesäuert, so scheidet sich ein gelblicher, pulveriger Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Hinterlassung harziger Massen wieder auflöst. Die abfiltrirte Lösung scheidet nach dem Erkalten die gelöste Substanz ab, welche wohl Terephtalsäure sein konnte, denn andere etwa entstandene Reactionsproducte, wie *p*-Brombenzoësäure oder Benzoësäure hätten bei dem grossen Ueberschuss an Wasser, mit dem gearbeitet wurde, gelöst bleiben müssen. In der That erwies sich der Niederschlag als solche. Denn als seine alkoholische Lösung mit Thierkohle behandelt worden war, schied er sich beim Einengen der Lösung im Vacuum bald als pulverige, weisse Masse ab, und diese zeigte die Eigenschaften der Terephtalsäure. Sie sublimirte bei ca. 300^0 ohne zu schmelzen, war fast unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem und charakterisirte sich dadurch als Säure, dass sie sich in Alkalien leicht löste und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt werden konnte. Eine qualitative Prüfung bewies, dass die Verbindung bromfrei war. In der Flüssigkeit, aus der sich die Teraphtalsäure ausgeschieden hatte, war ausser einer geringen Menge gelöster Terephtalsäure kein anderes Reactionsproduct nachzuweisen. Es bildet sich also bei diesem Processe, wie es scheint, keine *p*-Brombenzoësäure, während Wurster (l. c.)

[1]) Wurtz, diese Berichte VI, 1486.

bei der Umwandlung von *m*-Dibrombenzol in Isophtalsäure zugleich auch *m*-Brombenzoësäure nachwies.

Nachdem dieses Resultat erzielt worden war, wiederholte ich den Process mit Dibromthiophen. Dibromthiophen wurde mit einem grossen Ueberschuss von Chlorkohlensäureäther und frisch bereitetem anderthalbprocentigem Natriumamalgam 10 Stunden lang erhitzt und dann die Verseifung in oben beschriebener Weise ausgeführt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Das wässerige Destillat machte ich, um übergegangenes Dibromthiophen zu entfernen, alkalisch und schüttelte es mit Aether aus. Sodann säuerte ich wieder an und extrahirte von neuem mit Aether. Aus dem ätherischen Auszug wurde eine gelbliche Krystallmasse gewonnen, die in üblicher Weise gereinigt, schöne weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 121° ergab. Nach dem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt derselben auf 123°. Der Körper war offenbar β-Thiophensäure, was auch dadurch bestätigt wurde, dass er bromirt sofort in eine Dibromthiophensäure vom Schmelzpunkt 220° überging. (Siehe die folgende Abhandlung.) Zur näheren Charakterisirung des Dibromproductes stellte ich das Silbersalz desselben dar, dessen Analyse auf die Formel $C_4HBr_2S . COOAg$ stimmte.

0.1129 g Substanz gaben 0.0545 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.91	27.48 pCt.

Dass der Körper wirklich β-Thiophensäure war, bestätigte sich noch im weiteren Verlauf der Untersuchung.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lösung wurde concentrirt und mehrmals mit Aether ausgezogen. Nach Verdampfung des Aethers blieb ziemlich wenig einer braunen Masse zurück. Diese wurde in Ammoncarbonat gelöst, mit Thierkohle behandelt. Nach dem Ansäuern, Ausäthern der sauern Flüssigkeit und Verdunsten des Aethers wurde eine schwach gelbliche Substanz gewonnen, die auf ihren Schmelzpunkt geprüft, bei 125° sinterte und bei ca. 180° schmolz. Sie erwies sich bromfrei, es war also anzunehmen, dass ein Gemenge von Thiophenmono- und Dicarbonsäure vorlag. Um diese von einander zu trennen, behandelte ich das Gemenge mehrere Stunden mit Wasserdampf. Doch war die dem Destillationsrückstand mit Aether entzogene Substanz, wie eine neuerdings angestellte Schmelzpunktbestimmung ergab, noch immer nicht frei von Thiophenmonocarbonsäure. Es gelang mir endlich, diese zu entfernen, als ich das Gemenge eine Zeit lang im Schwefelsäurebade auf 150—160° erhitzte. Die Thiophenmonocarbonsäure sublimirte in langen Nadeln, die nahzu den richtigen Schmelzpunkt der β-Thiophensäure, nämlich 125.5°, besassen.

Den dunkelgefärbten Sublimationsrückstand reinigte ich in üblicher Weise durch Lösen in Ammoncarbonat und Behandeln mit Thierkohle. So wurde ein fast weisses Pulver gewonnen, das bis 295° erhitzt, noch nicht schmolz. Im Schmelzröhrchen in der Flamme erhitzt, konnte jedoch Schmelzung des Pulvers beobachtet werden. Der Körper, der seinem ganzen Verhalten nach eine Säure war, wurde in das Silbersalz übergeführt. Die Analyse stimmte angenähert auf thiophendicarbonsaures Silber, $C_4H_2S . (COOAg)_2$.

0.0946 g der Substanz lieferten 0.0694 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	55.21	55.96 pCt.

Die entstandene Verbindung war also eine Thiophendicarbonsäure. Von dem Vorhandensein von Schwefel habe ich mich durch eine qualitative Prüfung überzeugt.

Diese Thiophendicarbonsäure schien ihrem ganzen Verhalten nach identisch zu sein mit der im hiesigen Laboratorium von Hrn. Jaekel aus Thiophendisulfosäure und der von Hrn. Dr. Messinger aus Thioxen erhaltenen Dicarbonsäure[1]). Um mich von dieser Identität sicher zu überzeugen, verwandelte ich meine Säure in den Dimethylester. Zu dem Zweck erwärmte ich das Silbersalz mit Jodmethyl und Aether. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und dann eingedunstet. Es hinterblieben farblose Nadeln; diese wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt wurde der Körper in glänzenden Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 145.5° gefunden wurde, der gleichen Temperatur also, bei der der Dimethylester der Thiophendicarbonsäure von Jaekel und von Messinger schmilzt. Die Identität meines Dimethylesters mit den Präparaten der genannten Herren wurde endlich noch durch eine Vergleichung unter dem Polarisationsmikroskop bestätigt, die Hr. Prof. Treadwell vorzunehmen die Freundlichkeit hatte.

Eine Analyse des Esters konnte ich wegen Mangels an Substanz nicht ausführen. Uebrigens bewies das Eintreten der Indopheninreaction beim Erhitzen des Esters mit Isatin und Schwefelsäure, dass wirklich ein Thiophenderivat vorlag.

Das Dibromthiophen liefert also, mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam behandelt, β-Thiophensäure und Thiophendicarbonsäure.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 567, 1639.

462. Richard Bonz: Ueber die Bromirung der α- und der β-Thiophensäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat Hr. A. Peter[1]) Versuche veröffentlicht, die angestellt waren, um eine genauere Unterscheidung der α-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 118⁰ und der β-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 126.5⁰ zu ermöglichen. Unter anderen Derivaten der α-Thiophensäure beschrieb er auch die Dibrom-α-thiophensäure, C_4HBr_2S . COOH. Dieselbe stellt nach seiner Angabe aus Alkohol krystallisirt blendend weisse, kurze Nädelchen vom Schmelzpunkt 209—211⁰ vor. Das Dibromsubstitutionsproduct der β-Thiophensäure hatte ich schon früher erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 220—222⁰.

Ich habe nun die beiden Dibromthiophensäuren und ihre Derivate einem eingehenderen Studium unterzogen und dabei die auffallende Beobachtung gemacht, dass sowohl die beiden Säuren selbst als auch ihre analogen Derivate eine so grosse Aehnlichkeit mit einander zeigen, dass ich nicht mit Sicherheit behaupten kann, dass hier zwei verschiedene Verbindungen vorliegen. Die Möglichkeit ist zwar nicht ganz ausgeschlossen, dass die α- und β-Derivate in ihren Eigenschaften so wenig differiren, dass die gewöhnlichen Kriterien für die Identität oder Nichtidentität zweier Isomerer, also Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt uns im Stiche lassen. Andererseits aber ist es nicht unmöglich, dass bei der Bromirung der einen Säure eine Umlagerung stattfindet, so dass ein und dasselbe Dibromproduct aus den beiden Thiophensäuren entsteht; endlich ist es denkbar, dass die beiden Thiophensäuren, obwohl physikalisch verschieden, doch chemisch identisch sind. Ich begnüge mich heute, die analogen Verbindungen der α- und β-Reihe vergleichend zu beschreiben.

Dibrom-β-thiophensäure, C_4HBr_2S . COOH.

Die zu meinen Versuchen nothwendige β-Thiophensäure habe ich nach der Methode von A. Peter[2]) durch Oxydation von Acetothiënon, C_4H_3S . CO . CH_3, dargestellt. Die Säure, welche den richtigen Schmelzpunkt besass, wurde mit Brom übergossen, einige Zeit stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte, wieder mit Brom versetzt und in dieser Weise noch zweimal behandelt. Es hinterblieb eine bräunliche Masse. Sie wurde in kohlensaurem Ammon gelöst; die Lösung mit Thierkohle behandelt und angesäuert. Es fiel ein schneeweisser, pulveriger Niederschlag aus, der aus dem Dibrom-

[1]) Diese Berichte XVIII, 542.

[2]) Diese Berichte XVII, 2645.

producte bestand. Unveränderte β-Thiophensäure war ihm nicht beigemengt, wovon ich mich dadurch überzeugte, dass ich den Niederschlag mit Wasserdampf behandelte und das wässerige Destillat mit Aether auszog. Aus der ätherischen Lösung wurde eine Substanz vom Schmelzpunkt 220° erhalten, es war also nur etwas von dem gebromten Körper übergegangen, aber keine Thiophensäure, die bei ihrer grossen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen sich im Destillate hätte vorfinden müssen.

Zur Analyse wurde der weisse Körper aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt stellt er sternförmig gruppirte, weisse Nadeln vor, die bei 222° schmelzen. Vorsichtig erhitzt lässt sich die Verbindung sublimiren. Das Sublimat zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 222°. Aus der Analyse ging hervor, dass sich eine Dibromthiophensäure gebildet hatte.

0.1785 g Substanz gaben 0.2355 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	56.14	55.94 pCt.

Die Dibrom-β-thiophensäure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer löslich. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich schwer flüchtig.

Die Lösung ihres Ammonsalzes giebt mit Metallsalzlösungen folgende Fällungen:

Mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird.

Mit Bleizucker eine weisse, voluminöse Fällung.

Mit Mercuronitrat eine ähnliche.

Mit Zinnchlorür desgleichen.

Mit Eisenchlorid einen gelben, voluminösen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat eine grünlich-weisse Fällung. Beim Erhitzen tritt Kupferoxydulausscheidung ein.

Die Dibrom-β-thiophensäure unterscheidet sich also in ihrem Verhalten gegen Metallsalze nur dadurch von der β-Thiophensäure, dass letztere mit Kupfersalzlösungen keinen Niederschlag giebt.

Die Dibrom-β-thiophensäure giebt, mit Isatin und Schwefelsäure erwärmt, nicht wie die meisten Thiophenderivate eine Blaufärbung, sondern ein schmutziges Grün, das rasch in Braun übergeht.

Dibrom-α-thiophensäure, $C_4HBr_2S.COOH$.

Zur Darstellung derselben verwandte ich eine α-Thiophensäure, die nach der Methode von V. Meyer und H. Kreis[1]) aus dem thiophensulfosaurem Blei bereitet war. Sie zeigte den Schmelzpunkt 118°.

[1]) Diese Berichte XVI, 2174.

Die Bromirung wurde nach den Angaben von A. Peter (l. c.) vorgenommen. Zu der von letzterem gegebenen Beschreibung wäre nur noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt (211°) durch mehrfaches Umkrystallisiren sich etwas erhöht. Ich fand ihn bei 212—213°.

Eine bedeutendere Erhöhung des Schmelzpunktes wird aber erzielt, wenn man die Dibrom-α-thiophensäure auf die weiter unten angegebene Weise in das Amid $C_4HBr_2S . COOH$ oder in den Methylester $C_4HBr_2S . COOCH_3$ überführt und diese Verbindungen verseift. Die so erhaltene Säure zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 220—221°, also den gleichen Schmelzpunkt wie die β-Verbindung. Zu dieser Gleichheit der Schmelzpunkte der beiden Säuren kommt noch, dass ihr Aussehen ein sehr ähnliches ist. Die Dibrom-α-thiophensäure krystallisirt aus Alkohol ebenso wie die β-Säure in sternförmig gruppirten Nädelchen.

Um etwaige Unterschiede in der Krystallform der beiden Säuren festzustellen, habe ich Hrn. Prof. Dr. Treadwell ersucht, die beiden Isomeren unter dem Polarisationsmikroskope zu vergleichen. Nach seiner Angabe scheinen beide Substanzen monoklin zu sein, beide zeigen genau den gleichen Habitus und gleiche schiefe Auslöschung, nämlich 23—26°. Hrn. Prof. Treadwell sage ich an dieser Stelle für seine Bemühung meinen aufrichtigen Dank.

Wie aus allen diesen Beobachtungen hervorgeht, scheint sich zwischen den physikalischen Eigenschaften der Dibrom-β-thiophensäure und Dibrom-α-thiophensäure kein Unterschied nachweisen zu lassen.

Was das Verhalten der Lösung des Ammonsalzes der α-Säure gegenüber Metallsalzen anbelangt, so ist dasselbe, wie ich Gelegenheit hatte zu constatiren, genau das gleiche wie das der β-Säure.

Ich habe des weiteren die Baryum- und Silbersalze der beiden Säuren dargestellt, um ihre Eigenschaften zu vergleichen. Auch hier zeigten die analogen Verbindungen der beiden Reihen die grösste Aehnlichkeit.

Dibrom-β-thiophensaures Baryum, $(C_4HBr_2S . COO)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah in folgender Weise: Eine gewogene Menge Dibrom-β-thiophensäure wurde in kochendem Wasser suspendirt und mit etwas weniger als der theoretischen Menge Barythydrat neutralisirt. Etwas ungelöste Säure wurde mittelst Aether entfernt und die Lösung concentrirt. Das Baryumsalz krystallisirt aus derselben in schönen, weissen Nädelchen.

Die Analyse, die mit einer dnrch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigten Substanz vorgenommen wurde, ergab, dass das Salz nach der Formel $(C_4HBr_2S . COO)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist.

0.1819 g gaben beim Trocknen bei 125—130° 0.0153 g Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.41	8.18 pCt.

0.1666 g wasserfreies Salz lieferten 0.0555 g Baryumsalz.

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_4HBr_2SCOO)_2$
Ba	19.58	19.37 pCt.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem.

Baryumsalz der Dibrom-α-thiophensäure, $(C_4HBr_2S \cdot COO)_2Ba + 3^1/_2H_2O$.

Dieses wurde auf gleiche Weise aus Dibrom-α-thiophensäure gewonnen. Es krystallisirt in Nädelchen, welche denen des β-Baryumsalzes täuschend ähnlich sehen. Die Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel $(C_4HBr_2S \cdot COO)_2Ba + 3^1/_2H_2O$.

0.1051 g gaben bei 125—130° getrocknet 0.0087 g Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.28	8.18 pCt.

0.0964 g des wasserfreien Salzes gaben 0.0318 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.39	19.37 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei der oben beschriebenen Verbindung.

Silbersalz der Dibrom-β-thiophensäure, $C_4HBr_2S \cdot COOAg$.

Dieses wird beim Vermischen der Lösungen von dibrom-β-thiophensaurem Ammon und von Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der nach einiger Zeit feinkörnig krystallinisch wird. Mit Wasser gekocht zersetzt sich das Salz unter allmählicher Silberabscheidung. Auf 115° erhitzt verliert es nicht an Gewicht. Die Analyse ergab, dass der Körper die Zusammensetzung $C_4HBr_2S \cdot COOAg$ besitzt.

0.10445 g lieferten 0.0502 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.64	27.48 pCt.

Silbersalz der Dibrom-α-thiophensäure, $C_4HBr_2S . COOAg$.

In analoger Weise dargestellt, erweist sich dieses in seinen Eigenschaften vollständig übereinstimmend mit dem dibrom-β-thiophensaurem Silber.

0.1178 g gaben 0.0558 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.21	27.48 pCt.

Von der Dibrom-β-thiophensäure habe ich auch noch das Kaliumsalz dargestellt und analysirt. Es wird ähnlich wie das Baryumsalz durch Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat erhalten. Es scheidet sich aus sehr concentrirten Lösungen als undeutlich krystallinische, weisse Masse ab. Bei 130° getrocknet erleidet es keinen Gewichtsverlust. Es ist nach der Formel $C_4HBr_2S . COOK$ zusammengesetzt.

0.1094 g Substanz lieferten 0.03 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
K	12.31	12.06 pCt.

Schon in kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich.

Von weiteren Verbindungen der aus α- und β-Thiophensäure erhaltenen Dibromkörpern habe ich noch die Chloride sowie die schon erwähnten Amide und Methylester dargestellt.

Chlorid der Dibrom-β-thiophensäure.

Dieses bereitete ich durch Erhitzen einer Mischung von Phosphorpentachlorid mit nahezu der äquivalenten Menge Dibrom-β-thiophensäure. Das Reactionsproduct wurde der Fractionirung unterworfen. Zwischen 250 und 270° ging ein helles Oel über, das beim Stehen zu seideglänzenden Nadeln erstarrte. Diese schmolzen bei 35.5°.

Das

Chlorid der Dibrom-α-thiophensäure,

auf gleiche Weise bereitet, erstarrte bei einer Darstellung ebenfalls zu seideglänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 39.5° zeigten. Bei einer späteren Darstellung konnte ich aber das α-Chlorid nicht mehr fest erhalten. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens bin ich nicht im Stande anzugeben.

Amid der Dibrom-β-thiophensäure, $C_4HBr_2S . CONH_2$.

Die Darstellung des Amids gelingt leicht, wenn man das Chlorid mit Ammoncarbonat zusammenreibt und das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Reactionsmasse in vielem

kochenden Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Amid in feinen, weissen, verfilzten Nädelchen aus. Noch einmal aus vielem heissen Wasser umkrystallisirt besitzen sie den Schmelzpunkt 165.5°.

0.2036 g Substanz gaben 8.6 ccm feuchten Stickstoffs bei 11° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_4HBr_2S . CONH_2$
N	4.74	4.91 pCt.

Das Amid ist ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Amid der Dibrom-α-thiophensäure, $C_4HBrS . CONH_2$.

Auf gleiche Weise wie die β-Verbindung hergestellt, erwies sich das α-Amid noch nicht vollständig rein, da es keinen festen Schmelzpunkt besass. Zur weiteren Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und zur alkoholischen Lösung so lange Wasser zugesetzt, bis die Ausscheidung eines Niederschlages begann. Dieser wurde abfiltrirt und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Körper besass nun den scharfen Schmelzpunkt 167°. Die Analyse bewies das Vorliegen eines Amids $C_4HBr_2S . CONH_2$.

0.12475 g Substanz gaben 5.6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 716 mm Druck.

0.06 g lieferten 0.0789 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
N	4.94	4.91 pCt.
Br	55.95	56.14 »

Die Verbindung glich im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen vollständig dem β-Amid.

Ich habe das α-Amid in die entsprechende Säure zurück zu verwandeln gesucht und zu diesem Zwecke dasselbe längere Zeit mit Natronlauge bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel ein weisser Niederschlag aus, der zur Reinigung in Ammoncarbonat gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und dann angesäuert. Der in Wasser sehr schwer lösliche Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt 221°. Es wird also aus dem Amid, das aus einer Säure vom Schmelzpunkt 211—212° bereitet war, eine Säure vom Schmelzpunkt 221° regenerirt.

Methylester der Dibrom-β-thiophensäure, $C_4HBr_2S . COOCH_3$.

Erwärmt man das Silbersalz der Dibrom-β-thiophensäure mit mit Aether verdünntem Jodmethyl am Rückflusskühler, so erfolgt leicht die Bildung des Methylesters. Die ätherische Lösung wird zur Ent-

fernung von etwa entstandener Dibromthiophensäure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann eingedunstet und der aus platten Nädelchen bestehende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt bildet der Ester concentrisch angeordnete, schöne, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 80°. Dieselben besitzen einen angenehmen, ätherartigen Geruch. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_4HBr_2S . COOCH_3$.

0.1085 g Substanz lieferten 0.13575 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	53.24	53.33 pCt.

Methylester der Dibrom-α-thiophensäure, $C_4HBr_2S . COOCH_3$.

In analoger Weise aus dibrom-α-thiophensaurem Silber bereitet, wird derselbe in Nädelchen, die den oben beschriebenen vollständig gleichen, erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 80.5° gefunden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.10775 g Substanz ergaben 0.1356 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	53.55	53.33 pCt.

Verseifung der beiden Methylester.

Da die Schmelzpunkte der beiden Methylester beinahe zusammenfallen, war es von Interesse, die ihnen zu Grunde liegenden Säuren zu regeneriren und zu sehen, ob diese ebenfalls gleiche Schmelzpunkte besitzen oder ob bei ihnen die Schmelzpunktdifferenz der beiden als Ausgangsmaterial dienenden Dibromthiophensäuren sich wieder vorfindet. Im letzteren Falle hätte der β-Methylester eine Säure vom Schmelzpunkt 220—222°, der α-Methylester eine Säure vom Schmelzpunkt 211—212° ergeben müssen. Der Versuch wurde in der Weise vorgenommen, dass die beiden Ester mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200° erhitzt wurden. Der alkalisch gemachte Röhreninhalt wurde zur Entfernung von unangegriffenem Ester ausgeäthert, dann angesäuert und nochmals mit Aether ausgezogen. Den Rückstand der ätherischen Lösung reinigte ich in der Weise, wie oben bei der Regenerirung der Dibromthiophensäure aus ihrem Amid angegeben wurde. Ich erhielt aus dem β-Methylester, wie dies nicht anders zu erwarten war, eine Säure vom Schmelzpunkt der Dibrom-β-thiophensäure, nämlich 221°. Dagegen ergab auch der α-Methylester eine Säure von nahezu dem gleichen Schmelzpunkt, 220°, wie schon im Anfange dieser Abhandlung angegeben wurde.

Es sprechen also für die Identität der beiden Dibromthiophensäuren folgende Beobachtungen:

1. Die krystallographische Untersuchung der beiden Dibromthiophensäuren lässt keinen Unterschied erkennen.
2. Die Schmelzpunkte der aus den Methylestern und den Amiden regenerirten Säuren sind gleich.
3. Die Schmelzpunkte der beiden Methylester und der beiden Amide sind nahezu gleich.
4. Beide Barytsalze zeigen den gleichen Krystallwassergehalt.

Meine Untersuchungen über die Thiophengruppe, die hiermit ihren Abschluss finden, wurden auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer begonnen und nach dessen Uebersiedelung unter der Leitung des Hrn. Prof. H. Goldschmidt zu Ende geführt, welchem ich für die vielfache Unterstützung, die er mir gewährte, wärmsten Dank sage.

Zürich, Chem-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

463. Victor Meyer: Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Hrn. Bonz über die Thiophensäuren.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an das unerwartete Ergebniss der vorstehenden Arbeit erlaube ich mir die Mittheilung zu machen, dass eine von Hrn. Dr. Gattermann im hiesigen Laboratorium mit grossen Mengen von α- und β-Thiophensäure vorgenommene vergleichende Untersuchung die unveränderliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte beider Säuren von Neuem bestätigt und zugleich durch quantitative Bestimmungen gezeigt hat, dass die α- und die β-Verbindung ganz verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Trotzdem lassen merkwürdiger Weise alle bis jetzt untersuchten Derivate der Säuren — wie die Bromsubstitutionsproducte, so auch die durch Destillation der reinen Kalksalze erhaltenen Ketone u. s. w. — keine Verschiedenheit erkennen.

Dieses Ergebniss lässt drei Deutungen zu:

1. Die Isomerie der α- und β-Säure kann eine physikalische sein.
2. Die Gleichheit der Eigenschaften, welche die Abkömmlinge beider Säuren zeigen, kann — wie wenig dies auch wahrscheinlich ist — immerhin auf Zufall beruhen.

3. Endlich ist es denkbar, dass die α-Säure, obwohl sie den Eindruck eines Körpers von absoluter Reinheit macht, eine minimale Beimengung enthält, die durch die Analyse nicht nachweisbar und durch die üblichen Reinigungsmittel nicht zu entfernen ist.

Diese Verhältnisse bedürfen eingehender experimenteller Prüfung. Da durch sie die wichtigsten Fragen bezüglich der Structur des Thiophens selbst berührt werden, so möge die theoretische Discussion der mitgetheilten Beobachtungen bis zum Abschlusse der Untersuchungen des Hrn. Dr. Gattermann vertagt werden. Diese umfassen auch die isomeren Thiotolene, deren Studium ein erneutes Interesse gewonnen hat, seit Hr. Gattermann gefunden, dass sich durch Bromirung unter sehr ähnlichen Bedingungen aus dem gleichen Material Tribromide von ganz verschiedenen Eigenschaften gewinnen lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

464. Otto Stadler: Ueber einige Verbindungen des Thiophens.

(Eingegangen am 15. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich über die Reduction des Nitrothiophens berichtet. Ich habe nun zunächst aus dem Zinndoppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_4H_3SNH_2 \,.\, HCl \\ C_4H_3SNH_2 \,.\, HCl \end{matrix}\right\} SnCl_4$, das salzsaure Thiophenin dargestellt.

Das Zinndoppelsalz wird fein zerrieben in ganz wenig Wasser suspendirt und das Zinn durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Brei wird an der Pumpe gut abgesaugt, nicht ausgewaschen, um jede Verdünnung zu vermeiden, und das klare Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure und Natronstäben verdunsten gelassen. Es scheiden sich beim Concentriren der Lösung lange, weisse Nadeln aus, welche aus salzsaurem Thiophenin bestehen. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung auf andere als die beschriebene Art wird der Körper zerstört. Das Salz bildet schön glänzende Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind.

Die Analyse ergab:

0.0928 g Substanz gaben 0.0975 g Chlorsilber.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1490.

Berechnet für $C_4H_3SNH_2.HCl$	Gefunden
Cl 26.20	25.98 pCt.

Aus dem salzsauren Thiophenin erhielt ich mit Alkalien resp. mit saurem kohlensaurem Kali wieder das früher beschriebene Oel, welches rasch zu einer gummösen Masse erstarrt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf salzsaures Thiophenin.

Schmilzt man das Salz mit etwas Acetylchlorid in ein Rohr ein und erhitzt längere Zeit auf 100°, so tritt Farbstoffbildung ein, und an Stelle des weissen Salzes findet sich nach beendeter Reaction eine dunkle Masse mit grünem Metallglanz in der Röhre. Der Körper bildet, mit Wasser gewaschen und getrocknet, ein dunkelrothes Pulver, welches beim Zerreiben den für gewisse Anilinfarben so charakteristischen Kupferglanz zeigt. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön fuchsinrother Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt, aber beim Erwärmen zerstört wird. Auf Zusatz von Alkalien verschwindet die rothe Farbe, sie kommt aber beim Ansäuern wieder zum Vorschein. In Eisessig löst sich der Farbstoff ebenfalls mit schöner Fuchsinfarbe auf, aber schwieriger als in Schwefelsäure. Er ist ferner fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser. Die Ausbeute an Farbstoff ist beträchtlich. Eine Analyse ergab 7.2 pCt. Chlor und 15.19 pCt. Schwefel. Da alle Reinigungsversuche misslangen, muss ich darauf verzichten, eine Formel aufzustellen.

Einwirkung von Diazokörpern auf salzsaures Thiophenin.

Das Thiophenin wirkt auf Diazokörper leicht ein, indem es hübsche und recht beständige Azofarbstoffe giebt.

Einwirkung auf Diazobenzol.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Salz wird mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich sofort schön gelb und nach kurzer Zeit fällt ein krystallinischer gelber Niederschlag. Unter dem Mikroskope erkennt man schöne, gelbe Nadeln. Der Farbstoff ist löslich in Wasser und Alkohol, aus welch letzterem er sich gut umkrystallisiren lässt. Dass der Körper wirklich ein Azofarbstoff und nicht ein Diazoamidokörper ist, suchte ich dadurch zu beweisen, dass ich ihn in einem reinen Kohlensäurestrom mit Salzsäure kochte und die Gase über Kalilauge aufsammelte. Sie wurden davon völlig absorbirt und es fand absolut keine Stickstoffentwicklung statt.

Die Analyse ergab:

0.0656 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm Barometerstand 9.7 ccm feuchten Stickstoff.

0.1056 g Substanz gaben 0.0598 g AgCl und 0.0976 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_4H_2SNH_2 . HCl + \frac{1}{2}H_2O$.
N	16.78	16.98 pCt.
Cl	14.00	14.28 »
S	12.70	12.87 »

Einwirkung auf α-Diazonaphtalin.

Auch hier wird beim Zusammenfügen der entsprechenden Lösungen ein krystallinischer Farbstoff gewonnen, der ebenfalls löslich in viel Wasser und Alkohol ist. Er bildet ein rothbraunes Pulver, welches, in Lösung gebracht, Seide gut färbt. Mit Alkalien tritt Entfärbung ein, der Farbstoff scheidet sich aber auf Zusatz von Salzsäure wieder aus und bildet, so gefällt, unter dem Mikroskope lange, prächtig rothe Nadeln. In dieser Form ist der Körper nur schwierig löslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt auch bei diesem Farbstoff keine Stickstoffentwicklung auf.

Einwirkung auf Diazobenzolsulfosäure.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Thiophenin mit Diazobenzolsulfosäure, so tritt ebenfalls sofort Farbstoffbildung ein. Es scheiden sich gelbe Nädelchen aus, die abfiltrirt und getrocknet roth erscheinen und Seide schön gelb färben. Dieser Farbstoff ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, auch entwickelt er beim Kochen mit concentrirter Salzsäure keinen Stickstoff.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass das Thiophenin sich zu Diazokörpern erheblich anders als Anilin verhält. Während bei diesem zunächst die Amidgruppe angegriffen wird, unter Bildung von Diazoamidokörpern, tritt beim Thiophenin sogleich Substitution im Kern ein — wie denn überhaupt der Thiophenkern von allen substituirenden Agentien viel leichter und heftiger angegriffen wird als derjenige des Benzols.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Thiophenin führt nicht zu einer eigentlichen Diazotirung. Neben ziemlich viel Harz wurde nur wenig eines Nitrophenols,

$$C_4H_2S\left\{\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right.,$$

erhalten.

Darstellung des Nitrothiënols.

1 g Zinndoppelsalz wurde in 150 ccm Wasser gelöst und das Zinn mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde mit Eis gut gekühlt und mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit versetzt. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die gebräunte Flüssigkeit auf dem Wasserbade längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Durch Ausziehen mit Aether wurde aus der Flüssigkeit eine kleine Menge einer gelb gefärbten Krystallmasse erhalten. Durch Reinigen der ätherischen Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Aether und Wasser wurde die Substanz rein erhalten. Sie bildet farblose Nadeln von dem Schmelzpunkt 115—116°, die dem Paranitrophenol äusserst ähnlich sind und sich wie dieses mit gelber Farbe in Alkalien lösen. Der Körper bildet aber keine gut charakterisirten Salze.

Die Analyse ergab:

0.1400 g Substanz gaben 0.2269 g $BaSO_4$.

0.1617 g Substanz gaben bei 23° und 754 mm Barometerstand 14.1 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S<^{OH}_{NO_2}$
S	22.28	22.07 pCt.
N	9.74	9.65 »

Kann sonach das Thiophenin, unter gleichzeitiger Nitrirung, mittelst salpetriger Säure in ein Phenol verwandelt werden, so zeigt es doch nicht die bekannten Erscheinungen der wirklichen Diazotirung. Eine Lösung des salzsauren Thiophenins mit Salzsäure, einem Molekül Natriumnitrit und Jodkalium versetzt, gab keine Spur von Jodthiophen, sondern nur ein wenig Nitrothiënol.

Da es mir, wie schon erwähnt, nicht möglich war, das freie Thiophenin rein zu erhalten, so liess ich das salzsaure Salz auf Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr bei 250—280° einwirken, um zu einem Dimethylthiophenin, $C_4H_3S-N<^{CH_3}_{CH_3}$, zu gelangen; denn ich hoffte, dass ein solcher Körper wegen der Substitution der Amidwasserstoffatome durch Methylgruppen beständiger sein möchte. Allein beim Oeffnen der Röhren zeigte sich äusserst starker Druck und ein unerträglicher Geruch nach Methylmercaptan, welches auch im Destillat des Röhreninhaltes mit Quecksilberchlorid nachgewiesen werden konnte. Das angewandte salzsaure Salz war ganz verkohlt und der Schwefelgehalt desselben offenbar in Form von Mercaptan ausgetreten.

Die einzigen, zu näherer Untersuchung einladenden Derivate des Thiophenins, welche bis jetzt erhalten sind, die Azoderivate desselben, sollen im hiesigen Laboratorium einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

465. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber Condensationsproducte von Zimmtaldehyd mit Aceton.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die Beobachtung, dass der Orthonitrozimmtaldehyd fähig ist, sich mit Aldehyd zu condensiren, welche der Eine[1]) von uns früher gemacht hat, haben wir Versuche in Angriff genommen, Condensationsproducte des Zimmtaldehyds selbst herzustellen, und wollen wir in Folgendem über die Verbindungen berichten, welche bei der Einwirkung von Aceton auf Zimmtaldehyd gebildet werden[2]).

Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton.

Die Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Wir haben uns folgender Methoden bedient.

Zu einer Mischung von 10 Theilen Zimmtaldehyd mit 6 Theilen Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss, lässt man tropfenweise 10procentige Natronlauge hinzufliessen. Die alkalische Reaction verschwindet hierbei zu Anfang regelmässig, wobei man Temperatursteigerungen von 12—15° beobachten kann. Es ist vortheilhaft, die Reaction von Zeit zu Zeit etwas zu mindern, indem

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2027.

[2]) In Folge eines Versehens wurde die aus Orthonitrozimmtaldehyd und Aldehyd entstehende Verbindung von der Formel

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CH=CH-CH=CH-CHO}$$

als Orthonitrocinnamylacroleïn bezeichnet, während ihr richtiger der Name Orthonitrocinnamenylacroleïn beizulegen ist, da man, wie das auch schon in manchen Lehrbüchern durchgeführt ist, den Säurerest $C_6H_5-CH=CH-CO-$ zweckmässig Cinnamyl nennt, während man dem Rest $C_6H_5-CH=CH-$ den Namen Cinnamenyl giebt. Einhorn.

man das Gefäss in kaltes Wasser eintaucht. In der Flüssigkeit entsteht hierbei zuerst ein körniger Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge, womit so lange fortgefahren wird, bis die alkalische Reaction dauernd bestehen bleibt, sich wieder auflöst. Man lässt nun das Reactionsproduct 12 Stunden stehen und trägt es sodann in Wasser ein, wobei das überschüssige Aceton in Lösung geht und die Masse nun in kurzer Zeit zu einem gelbbraunen, krystallinischen Körper erstarrt, welcher einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzt, der ganz verschieden von dem des Zimmtaldehyds ist. Die krystallinische Masse wird dann zwischen zwei porösen Platten ausgepresst, um sie möglichst von anhängendem Wasser zu befreien, und hierauf aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiren aus derselben schöne, goldgelbe, durchsichtige Nadeln, welche im Laufe der Untersuchung als Dicinnamenylvinylketon erkannt wurden und später näher beschrieben werden sollen. In der Mutterlauge befindet sich ein zweiter Körper, welcher das Hauptproduct ausmacht, und der dadurch entsteht, dass sich 1 Molekül Zimmtaldehyd mit 1 Molekül Aceton unter Austritt von Wasser vereint. Dieser Substanz haben wir den Namen Cinnamenylvinylmethylketon beigelegt. Die Trennung der beiden Körper gelingt durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol.

Cinnamenylvinylmethylketon (Cinnamenylacrylsäuremethylketon), $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$.

Vortheilhafter als nach der soeben beschriebenen Methode lässt sich das Cinnamenylvinylmethylketon, und zwar vollständig frei von dem Dicinnamenylvinylketon, erhalten, wenn man den Zimmtaldehyd und das Aceton mit stark verdünnter Natronlauge condensirt. Zu dem Zweck werden in einer genügend grossen, mit einem gut schliessenden Glasstöpsel versehenen Flasche 80 Theile Aceton in 3600 Theilen Wasser gelöst und 40 Theile Zimmtaldehyd zugegeben. Man schüttelt nun gut durch, wobei eine weisse Emulsion gebildet wird, giebt zu dieser 40 Theile einer 10 procentigen Natronlauge und wiederholt das Schütteln der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit. Die zuerst gebildete weisse Emulsion ändert die Farbe nach dem Zusatz des Alkalis bald, indem sie einen ausgeprägt gelben Ton annimmt, und ist nunmehr weit beständiger als vorher. Nach 48 stündigem Stehen ist die Condensation beendet, und es hat sich der grösste Theil des Productes am Boden in Form einer festen, krystallinischen Masse abgeschieden, während ein Theil in schwach gelben, dünnen, breiten Nadeln aus der wässerigen Flüssigkeit auskrystallisirt ist. Das Condensationsproduct

wird abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt, woraus es nach dem Behandeln mit Thierkohle in grossen, rhombischen Platten mit gekrümmten Seitenflächen erhalten wird, die bei 68° schmelzen. Das Cinnamenylvinylmethylketon ist leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, spurenweise auch in Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit tief gelber Farbe auf, welche jedoch bei Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Selbst im luftverdünnten Raum lässt sich das Keton nicht destilliren, da es sich hierbei unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt. Die wohlausgebildeten und trockenen Krystalle des Cinnamenylvinylmethylketons gehen an der Luft, zumal bei Sommertemperatur, mit der Zeit in ein dunkelgelbes, stechend riechendes Oel über, das noch nicht näher untersucht wurde.

Die Elementaranalyse ergab für das exsiccatortrockene Product folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{12}H_{12}O$	Gefunden
C	83.72	83.92 pCt.
H	6.97	6.95 »

Die beschriebene Condensation ist demnach in der durch folgende Formel illustrirten Weise vor sich gegangen, nach welcher das Cinnamenylvinylmethylketon als ein Homologes des von Claisen und Claparède[1]) aus Benzaldehyd und Aceton erhaltenen Benzylidenacetons, $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$, aufzufassen ist.

$$C_6H_5-CH=CH-CHO + CH_3-CO-CH_3$$
$$= C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3 + H_2O.$$

Als man das alkalische Filtrat des Cinnamenylvinylmethylketons mit Salzsäure ansäuerte, so trübte es sich, und beim Ausschütteln mit Aether ging in diesen eine Verbindung, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels fest und krystallinisch zurückblieb und als Zimmtsäure erkannt wurde, da sie nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 133° schmilzt, in Schwefelkohlenstofflösung Brom addirt unter Bildung des Zimmtsäuredibromids, welches zum Ueberfluss noch mit Sodalösung in das nach Hyacinthen riechende α-Bromstyrol verwandelt wurde. Die Menge der gebildeten Zimmtsäure ist nur gering und beträgt je nach den Umständen $2^1/_2$ bis 5 pCt. des angewandten Zimmtaldehyds, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass sie nicht das Product einer Nebenreaction ist, sondern aus dem Zimmtaldehyd durch den Sauerstoff der Luft direct gebildet wird.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2461.

Phenylhydrazinderivat des Cinnamenylvinylmethylketons,

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH \atop CH_3 > C = N_2H - C_6H_5.$$

Zur Herstellung der Phenylhydrazinverbindung werden äquivalente Mengen des Ketons und Phenylhydrazins in absolutem Alkohol gelöst und erwärmt, wobei die Lösung eine citronengelbe Farbe annimmt und beim Erkalten das Condensationsproduct ausfallen lässt. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten, und zwar in schön ausgebildeten, lebhaft seideglänzenden, citronengelben Blättchen, die den Schmelzpunkt 180° zeigen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab:

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	82.44	82.57	—	pCt.
H	6.87	7.10	—	»
N	10.68	—	10.97	»

Ausser in absolutem, kaltem Alkohol ist die Phenylhydrazinverbindung noch in Aether schwer löslich, während sie sich in heissem Alkohol und besonders in Eisessig und Essigäther leicht auflöst.

Dibromid des Cinnamenylvinylmethylketons,

$$C_6H_5 - (C_4H_4Br_2) - CO - CH_3.$$

Dasselbe entsteht, indem man zur Auflösung des Ketons in Aether so viel einer ätherischen Bromlösung zugiebt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Es fällt hierbei das Bromid, welches in Aether nahezu unlöslich ist, als krystallisirter, weisser Niederschlag aus, den man abfiltrirt, mit Aether wäscht und auf einer porösen Platte trocknet. Das Product wird sodann aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und in mikroskopisch kleinen Nädelchen erhalten, welche bei 173.5° schmelzen, wobei das Product unter lebhafter Gasentwicklung sich zersetzt und schwarz wird.

Bei der Brombestimmung, welche mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurde, erhielt man folgendes Resultat:

Ber. für $C_{12}H_{12}OBr_2$		Gefunden
Br	48.17	47.77 pCt.

Cinnamenylacrylsäure,

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - COOH.$$

Wenn man das Benzylidenaceton mit unterchlorigsaurem Natron kocht, so entsteht bekanntlich unter Entbindung von Chloroform Zimmtsäure.

Wendet man diese Reaction auf das Cinnamenylvinylmethylketon an, so wird ebenfalls Chloroform gebildet, und es entsteht die Cinnamenylacrylsäure, ein Vorgang, welcher gemäss folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3 + 3ClOH + H_2O$$
$$= C_6H_5-CH=CH-CH=CH-COOH + CHCl_3 + 3H_2O.$$

Zur Ausführung dieser Reaction verfährt man in folgender Weise: Zu einer aus Chlorkalk und Soda frisch bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Natron, die etwas Soda im Ueberschuss enthält, giebt man das Keton und erwärmt in einer Kochflasche auf ca. 80—90°, wobei das Keton schmilzt. Um dasselbe recht fein zu vertheilen, verschliesst man das Gefäss mit einem Stopfen und schüttelt. Oeffnet man nun, so entweichen Dämpfe, die an ihrem Geruch leicht als Chloroform erkannt werden. Die weitere Verarbeitung geschieht nun in der Art, dass man abwechselnd den Kolben schliesst, rasch durchschüttelt und wieder öffnet, und damit so lange fortfährt, bis die anfangs lebhafte Entwicklung von Chloroform beendet ist. Schon nach wenigen Minuten ist das erreicht und dann alle Substanz in Lösung gegangen; man kühlt nun rasch ab und zersetzt die Lösung, welche das Natronsalz der Cinnamenylacrylsäure enthält, mittelst schwefliger Säure, die zugleich den Zweck hat, die überschüssige unterchlorige Säure unschädlich zu machen, welche sonst weiter auf den neu gebildeten Körper einwirkt. Man erhält die Cinnamenylacrylsäure so in quantitativer Ausbeute in weissen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht absolut rein vom Schmelzpunkt 166° erhalten werden und bei der Elementaranalyse zu folgendem Ergebniss führten.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$	Gefunden
C	75.86	75.85 pCt.
H	5.74	5.78 »

Die Cinnamenylacrylsäure hat vor uns schon Perkin[1]) dargestellt, und zwar durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron.

Dicinnamenylvinylketon,

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5.$$

Wie bereits oben erwähnt, entsteht bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton mit 10procentiger Natronlauge in untergeordneter Menge ein in Alkohol schwer löslicher Körper, den wir als Dicinnamenylvinylketon angesprochen haben. Vortheilhafter gelangt man zu demselben vom Cinnamenylvinylmethylketon aus, und

[1]) Jahresberichte 1877, 791.

zwar durch weitere Condensation desselben mit Zimmtaldehyd, eine Bildungsweise, welche uns zugleich über die Constitution dieser Verbindung Aufklärung verschafft. Zur Ausführung dieser Condensation werden 7 Theile des Ketons und 5.2 Theile Zimmtaldehyd in 150 Theilen absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung mit 200 Theilen Wasser versetzt, wobei sie sich trübt; hierauf giebt man zu derselben 20 Theile 10procentiger Natronlauge und schüttelt gut durch. Die gelbe, trübe Flüssigkeit ist im Laufe weniger Stunden vollständig von Krystallen durchsetzt, welche nichts anderes als Dicinnamenylvinylketon sind. Man saugt dieselben ab und krystallisirt sie aus absolutem Alkohol um, wobei sie in schönen, goldgelben Nadeln erhalten werden, die bei 142° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, sowie in Eisessig und Essigäther. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit prächtiger, violetter Farbe auf, die beim Verdünnen der Säure mit Wasser verschwindet.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{21}H_{18}O$	Gefunden
C	88.11	88.47 pCt.
H	6.29	6.64 »

Hieraus ergiebt sich, dass das Dicinnamenylvinylketon aus dem Cinnamenylvinylmethylketon und Zimmtaldehyd gemäss folgender Gleichung entstanden ist.

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + C_6H_5-CH=CH-CHO$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH \\ C_6H_5-CH=CH-CH=CH \end{matrix}\!\!>CO + H_2O.$$

Es ist das Dicinnamenylvinylketon demnach ein Homologes des Dibenzylidenacetons, welches man nach Claisen und Claparède[1]) bei der Condensation von Benzylidenaceton mit Benzaldehyd erhält.

Phenylhydrazinderivat des Dicinnamenylvinylketons,

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH \\ C_6H_5-CH=CH-CH=CH \end{matrix}\!\!>C=N_2H-C_6H_5.$$

Diese Verbindung entsteht mit grosser Leichtigkeit, wenn man zu 30 Theilen des in 100 Theilen Eisessig gelösten Dicinnamenylvinylketons 12 Theile Phenylhydrazin giebt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird sodann abgekühlt und das zwei- bis dreifache Volum Alkohol zugesetzt, wodurch die prächtig goldgelbe Verbindung ausgefällt wird, welche man abfiltrirt, mit etwas Alkohol wäscht und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in feinen, verfilzten

[1]) Diese Berichte XIV, 2471.

Nadeln vom Schmelzpunkt 166° krystallisirt. Dieser Schmelzpunkt erscheint deswegen auffällig, weil die Phenylhydrazinverbindung des Cinnamenylvinylmethylketons höher schmilzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	86.17	85.21	—	pCt.
H	6.38	6.47	—	»
N	7.44	—	7.303	»

Die vorliegende Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Alkohol, ferner Benzol, Eisessig und Essigäther auf.

---

466. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber Condensationsproducte von Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton.

(Eingegangen am 15. August.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Cinnamenylvinylmethylketon zu nitriren, in der Erwartung, dabei neben der Paranitroverbindung auch das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon zu erhalten, dessen Studium uns besonders interessirte. Wir haben unser Ziel jedoch auf diese Weise nicht erreicht, obgleich bei den zahlreichen Nitrirversuchen, die wir ausgeführt haben, die Bedingungen auf das mannichfachste variirt wurden. Mochten wir mit rauchender oder abgerauchter Salpetersäure, mit Schwefelsäure und Salpeter oder mit Salpetersäure und Eisessig bei niederer oder höherer Temperatur nitriren, so wurden stets nur harzige Producte erhalten, aus welchen sich krystallisirende Körper nicht isoliren liessen. Wir sahen uns deshalb veranlasst, unser Ziel auf einem anderen Wege zu erreichen, und gingen dabei direct von einer Orthonitroverbindung, nämlich dem Orthonitrozimmtaldehyd, aus, dessen Fähigkeit, sich mit Acetaldehyd zu condensiren, der Eine[1]) von uns schon früher beobachtet hat, und der, wie wir im Laufe der folgenden Untersuchung constatirt haben, auch mit grosser Leichtigkeit im Stande ist, sich mit Aceton zu dem Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon unter Wasseraustritt zu vereinen.

[1]) Diese Berichte XVII, 2027.

Condensation von Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton.

Unsere Versuche, den Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton in Gegenwart oder unter Ausschluss von Wasser mit Natronlauge zu condensiren, sind ohne Erfolg geblieben; erst als wir begannen, in verdünnter, alkoholischer Lösung zu arbeiten, erreichten wir unser Ziel, und zwar haben wir es zweckmässig gefunden, dabei folgende Bedingungen einzuhalten.

5 Theile Orthonitrozimmtaldehyd werden in 170 Theilen absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst, dann 30 Theile Wasser zugesetzt, und die Flüssigkeit so weit abgekühlt, bis die Ausscheidung des Nitrozimmtaldehyds eben beginnt. In diesem Momente giebt man zu der Flüssigkeit 10 Theile Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss. Hierdurch gehen die schon ausgeschiedenen Krystalle wieder in Lösung, und man setzt nun tropfenweise so lange zweiprocentige Natronlauge hinzu, bis die zu Anfang stets verschwindende alkalische Reaction dauernd bestehen bleibt. Die ursprünglich kaum gefärbte Flüssigkeit bräunt sich hierbei stark, und schon wenn man beim Zusetzen des Alkalis sich dem Punkte nähert, bei welchem die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und es scheidet sich in Flocken ein grünlich gelber Körper aus. Man lässt nun 3—4 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol nach, worin er unlöslich ist. Die Verbindung ist das Orthodinitrodicinnamenylvinylketon und wird später näher beschrieben werden. In dem Filtrat befindet sich ein anderes Condensationsproduct, nämlich das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon.

Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon
(Orthonitrocinnamenylacrylsäuremethylketon).

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH=CH-CH=CH-CO-CH_3\end{cases}.$$

Um das Keton aus der alkoholischen Lösung abzuscheiden, verdünnt man dieselbe mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser, wobei sich die Hauptmenge bald in krystallinischem Zustande ausscheidet, während die letzten Reste erst nach 24stündigem Stehen vollständig auskrystallisiren. Man sammelt nun den in feinen, verfilzten Nadeln ausgeschiedenen Körper auf einem Colirtuch, wäscht denselben mit etwas Wasser nach, trocknet auf einer porösen Platte und krystallisirt ihn mehrmals aus absolutem Alkohol, nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle, um. Man erhält die Verbindung dann in schwach gelben, breiten Nadeln, die bei 73.5^0 schmelzen und bei der Elementaranalyse die für das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon verlangten Werthe gaben.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.35	67.13	66.19	—	pCt.
H	5.07	5.67	5.12	—	»
N	6.45	—	—	6.24	»

Es ist dieses Keton also gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CHO\end{matrix}\right. + CH_3{-}CO{-}CH_3$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3\end{matrix}\right. + H_2O\,.$$

Das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit organgegelber Farbe auf.

Orthodinitrodicinnamenylvinylketon,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}NO_2\\ \\ \end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Dieses in jedem Benzolkern orthonitrirte Dicinnamenylvinylketon, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, reinigt man unter Anwendung von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Man erhält es dann in sehr kleinen, gelben Nädelchen, die bei 208.5^0 schmelzen und bei der Elementaranalyse folgendes Resultat gaben:

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_5$	Gefunden I.	II.	
C	67.02	66.91	—	pCt.
H	4.25	4.01	—	»
N	7.44	—	8.04	»

Es entsteht diese Verbindung also, indem zwei Moleküle Orthonitrozimmtaldehyd sich mit einem Molekül Aceton im Sinne folgender Gleichung condensiren:

$$\begin{matrix}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CHO\end{matrix}\right.\\ \\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CHO\end{matrix}\right.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CH_3\\ \\ CH_3\end{matrix}\right\rangle CO$$

$$= \left.\begin{matrix}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CH{=}CH\end{matrix}\right.\\ \\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH{=}CH{-}CH{=}CH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\rangle CO + 2H_2O\,.$$

Das Orthodinitrodicinnamenylvinylketon löst sich ausser in heissem Eisessig auch in Aceton und Chloroform leicht auf, weniger leicht in Benzol und nur spurenweise in Alkohol, Aether und Essigäther. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine intensiv violettrothe Farbe, die auf Wasserzusatz vergeht.

Orthomononitrodicinnamenylvinylketon,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NO_2\\ CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5\end{array}\right. .$$

In der vorhergehenden Abhandlung haben wir eine Methode angegeben, welche es erlaubt, aus dem Cinnamenylvinylmethylketon und Zimmtaldehyd das Dicinnamenylvinylketon herzustellen, dessen Dinitroverbindung wir soeben beschrieben haben. Es gelingt nun auch leicht, ein nur in einem Benzolkern in der Orthostellung nitrirtes Dicinnamenylvinylketon zu erhalten, und zwar dann, wenn man auf das Cinnamenylvinylmethylketon Orthonitrozimmtaldehyd einwirken lässt, wobei man folgende Bedingungen einhält. Man löst gleiche Theile Orthonitrozimmtaldehyd und Cinnamenylvinylmethylketon in der zwanzigfachen Menge Alkohol unter Erwärmen auf, lässt dann bis zur gerade beginnenden Krystallisation des Nitroaldehyds erkalten und giebt nun so lange zweiprocentige Natronlauge hinzu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Es scheidet sich dann bald das Condensationsproduct ab, das aus Aceton umkrystallisirt in prächtigen, durchscheinenden Krystallen von goldgelber Farbe erhalten wird, die bei 136.5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferten:

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.13	76.53	—	pCt.
H	5.13	5.65	—	»
N	4.23	—	4.34	»

Dieses Keton entsteht also nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NO_2\\ CH{=}CH{-}CHO\end{array}\right.$$

$$= \begin{array}{l}C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NO_2\\ CH{=}CH{-}CH{=}CH\end{array}\right.\\ C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH\end{array}\Big\rangle CO + H_2O .$$

Das Monoorthonitrodicinnamenylvinylketon ist schwer in Alkohol und Aether, jedoch leicht in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es violettroth aufgelöst.

Reduction des Orthonitrocinnamenylvinylmethylketons.

Dem Studium der Reduction des Orthonitrocinnamenylvinylmethylketons haben wir uns deshalb mit besonderem Interesse zugewandt, weil wir hofften, dabei zu einer Orthoamidoverbindung zu gelangen, welche es uns aufs Neue gestatten würde, die von v. Baeyer und Jackson[1]) ausgesprochene Ansicht auf ihre allgemeine Gültigkeit hin zu prüfen, dass nämlich ein Ringschluss bei Orthoamidokörpern nur durch Verbindung der Amidogruppe mit dem zweiten oder dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette, sobald dieses in Form eines Alkohols, Aldehyds, Ketons oder einer Säure vorkommt, leicht vor sich geht, dass aber diese Ringbildung zwischen der Amidogruppe und einem entfernteren Kohlenstoffatom nicht wahrscheinlich ist. Trotz aller Bemühungen scheiterten jedoch bis jetzt alle unsere Versuche, ein wohlcharakterisirtes Reductionsproduct des Orthonitrocinnamenylvinylmethylketons zu isoliren. Wenn man das Keton in Eisessiglösung, welcher man zweckmässig ein wenig Alkohol zugiebt, mit Zinkstaub behandelt, so wird es allerdings reducirt, und nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Alkali lässt sich dieser mit Aether ein gelbbraunes Oel entziehen, welches nach dem Trocknen einen festen aber amorphen Körper vorstellt, der sich allen unseren Bemühungen zum Trotz nicht in krystallisirtem Zustand erhalten liess. Der Körper verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche aber sämmtlich so unerquickliche Eigenschaften besitzen, dass sie sich zur Reindarstellung des Reductionsproductes nicht eignen.

Wir haben sowohl den amorphen Körper, als auch dessen Platindoppelsalz, welches auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung desselben amorph ausfällt und sich beim Umkrystallisiren zersetzt, verschiedentlich analysirt und dabei ab und zu Werthe gefunden, die sich den von der Theorie für das Orthoamidocinnamenylvinylmethylketon verlangten nähern. Wir sehen aber von der Mittheilung dieser analytischen Ergebnisse hier ab, da den erwähnten Verbindungen alle Kriterien chemisch reiner Körper abgehen; nichtsdestoweniger halten wir unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht für abgeschlossen und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

Inzwischen haben wir Versuche in Angriff genommen, die von v. Baeyer und Jackson aufgestellte Regel der Ringschliessung an einer Orthoamidoverbindung mit einer fünf Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu studiren, deren Reindarstellung sich keine erheblichen Schwierigkeiten in den Weg stellten. Hierbei gingen wir von dem Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon aus, welches in die Orthonitrocinnamenylacrylsäure übergeführt wurde, die nun bei der Reduction

[1]) Diese Berichte XIII, 123.

glatt in die Orthoamidocinnamenylacrylsäure überging, unseres Wissens die erste Orthoamidoverbindung mit einer normalen Seitenkette von fünf Kohlenstoffatomen, die man hat rein darstellen können.

Orthonitrocinnamenylacrylsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH=CH-CH=CH-COOH\end{matrix}.$$

Diese Säure lässt sich genau so aus dem Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon darstellen, wie wir die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Cinnamenylacrylsäure aus dem Cinnamenylvinylmethylketon erhalten haben. Man trägt nämlich das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von unterchlorigsaurem Natron ein, wobei das Keton schmilzt und beim Umschütteln unter Entweichen von Chloroformdämpfen vollständig in das Natronsalz der Orthonitrocinnamenylacrylsäure übergeführt wird. Sobald die Chloroformentwickelung aufgehört hat, kühlt man die Flüssigkeit so schnell als möglich ab, um die weitere Einwirkung der unterchlorigen Säure zu vermeiden. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natronsalz der Nitrocinnamenylacrylsäure aus dieser Lösung in goldgelben Blättchen aus. Das Salz wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser, worin es leicht löslich ist, aufgenommen und durch schweflige Säure die Nitrosäure abgeschieden, welche in weissen Flocken in nahezu reinem Zustande ausfällt. Zur vollständigen Reinigung wird sie getrocknet und aus Alkohol, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle, umkrystallisirt. Man erhält sie dann in verfilzten, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 217.5°, welche bei der Elementaranalyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.27	60.24	—	pCt.
H	4.10	4.20	—	»
N	6.39	—	6.72	»

Die Orthonitrocinnamenylacrylsäure ist ausser in heissem Alkohol auch in Eisessig leicht, jedoch schwer in Aether löslich. In Wasser ist sie ganz unlöslich. Ihre Salze sind intensiv gelb gefärbt.

Ihre Bildung wird durch folgende Formel erläutert:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH=CH-CH=CH-CO-CH_3\end{matrix} + 3ClOH + H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH=CH-CH=CH-COOH\end{matrix} + CHCl_3 + 3H_2O.$$

Man kann diese Säure auch vermittelst der Perkin'schen Reaction direct aus dem Orthonitrozimmtaldehyd herstellen, wenn man denselben mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhitzt. Erwärmt man das Reactionsproduct wie gewöhnlich mit Sodalösung und säuert dann mit einer Mineralsäure an, so fällt die Orthonitrocinnamenylacrylsäure aus, die nach dem Reinigen bei der Analyse folgendes Ergebniss lieferte:

Ber. für $C_{11}H_9NO_4$		Gefunden
C	60.27	60.95 pCt.
H	4.1	4.84 »

Zur Herstellung der Säure empfiehlt sich nach unseren bisherigen Erfahrungen das soeben beschriebene Verfahren keineswegs, weil dabei sehr viele harzige Materien gebildet werden und die Reaction also wohl nur theilweise im Sinne der nachstehenden Gleichung vor sich geht:

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH{=}CH{-}CHO} + CH_3{-}COOH$$
$$= C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH} + H_2O.$$

Orthoamidocinnamenylacrylsäure,

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH}.$$

Die Reduction der Orthonitrocinnamenylacrylsäure wird am besten mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat ausgeführt und zu diesem Zweck in folgender Weise verfahren: Man löst 2.19 Theile der Orthonitrosäure in verdünntem Ammoniak, giebt diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 16.68 Theilen reinem, krystallisirtem Eisenvitriol und schüttelt unter Abschluss der Luft bis das Eisenoxydulhydrat in rothbraunes Eisenoxydhydrat übergegangen ist. Die Reduction erfolgt sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist in einer Viertelstunde vollendet. Man filtrirt den Eisenoxydniederschlag nun ab, wäscht ihn gut aus, um die zurückgehaltenen Reste der Mutterlauge zu gewinnen, und dampft die noch überschüssiges Ammoniak enthaltende, intensiv gelbe Lösung des Ammoniumsalzes der Amidocinnamenylacrylsäure auf dem Wasserbade ein. Hierbei zersetzt sich das Ammoniumsalz; es verliert sein Ammoniak, und die freie Säure krystallisirt in schönen Nadeln aus der Flüssigkeit aus. Sollte die Verdampfung etwas rasch verlaufen, so ist es leicht möglich, dass sich aus der concentrirten Lösung braunschwarze Materien ausscheiden. Dieselben bestehen aus dem unzersetzten Ammoniumsalz, geben auf

Zusatz von Wasser leicht in Lösung und werden nun beim wiederholten Eindunsten vollständig zersetzt. Zweckmässig ist es, die auskrystallisirte Säure abzufiltriren, bevor die Abscheidung des schwefelsauren Ammoniums beginnt. Der Rückstand der zur Trockne verdampften Mutterlauge besteht dann der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Ammonium, enthält jedoch auch noch wenig freie Amidosäure, welche, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich leicht gewinnen lässt. Zur Reinigung wird die Orthoamidocinnamenylacrylsäure entweder aus heissem Wasser oder aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen, gelben Nadeln erhalten, welche unter Zersetzung bei 176.5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgendes Resultat lieferten:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.84	69.92	—	pCt.
H	5.82	5.92	—	»
N	7.40	—	7.79	»

Die Orthoamidocinnamenylacrylsäure ist leicht löslich in Alkohol Aether, Chloroform und Eisessig, schwerer in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in Aether fluorescirt stark grün. Als Amidosäure giebt sie sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Die Salze mit Mineralsäuren sind ungefärbt, das chlorwasserstoffsaure Salz ist leicht, das schwefelsaure Salz schwer löslich in Wasser. Die Salze mit Basen sind alle intensiv gelb gefärbt und die mit Alkalien sehr leicht in Wasser löslich.

Acetylorthoamidocinnamenylacrylsäure,

$$C_6H_4 <^{NH . CO - CH_3}_{CH = CH - CH = CH - COOH} .$$

Die Acetylorthoamidocinnamenylacrylsäure wird durch zweistündiges Kochen der freien Amidosäure mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhalten. Um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, fügt man Alkohol hinzu, kocht die Flüssigkeit auf und dunstet auf dem Wasserbade ein. Die braune Masse, welche hierbei zurückbleibt, wird in erwärmter Sodalösung aufgenommen, die Lösung filtrirt und nun durch Salzsäure die Acetylorthoamidocinnamenylacrylsäure abgeschieden, welche hierbei in weissen Flocken ausfällt; man saugt sie ab, trocknet sie und krystallisirt aus absolutem Alkohol nach der vorhergehenden Behandlung mit Thierkohle um, wobei die Säure in weissen, rosettenartig zusammengestellten, kleinen Tafeln erhalten wird, die unter Zersetzung bei 253° schmelzen. Bei dieser Zersetzung destillirt aus der geschmolzenen Masse in hellen Tropfen Essigsäure und es hinterbleibt ein amorpher, fester Körper, dessen Reindarstellung

uns noch nicht gelungen ist, und mit der wir uns, sobald wir im Besitze neuer Mengen der acetylirten Verbindung sein werden, zu beschäftigen vorhaben.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_3$		Gefunden
C	67.53	67.48 pCt.
H	5.63	5.99 »

Da es uns beim Erhitzen der acetylirten Orthoamidocinnamenylacrylsäure zum Schmelzen nicht gelungen war, zu constatiren, ob sich hierbei wie beim Schmelzen der Acetylorthoamidozimmtsäure [1]) ein Körper vom Typus des Carbostyrils bildet, so haben wir mit der geringen Menge uns noch zu Gebote stehender Orthoamidocinnamenylacrylsäure einige Versuche begonnen, um nach vollständiger Reduction der Seitenkette die Möglichkeit der Ringschliessung zu studiren. Zu dem Zweck wurde die Amidosäure mit dem fünfzehnfachen Gewicht bei 0^0 gesättigten Jodwasserstoffeisessigs im Rohr auf 140^0 während 6 Stunden erhitzt. Der erkaltete Inhalt desselben wurde in Wasser gegossen und darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein starker Geruch nach Chinolin bemerkbar machte. Beim Destilliren der Flüssigkeit ging mit den Wasserdämpfen in der That ein Oel über, welches dem Destillat mit Aether entzogen wurde und beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb. Wir haben dasselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus mit Platinchlorid ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten, welches bei der Krystallwasser- und Platinbestimmung annähernd die für das Chinolinplatinchlorid verlangten Werthe giebt.

Berechnet für $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	5.09	4.66 pCt.
Pt	29.4	29.0 »

Da dieser Versuch jedoch nur mit einer geringen Menge Material ausgeführt wurde, so soll derselbe wiederholt werden, und wollen wir dabei auch unser Augenmerk auf einige andere Producte richten, welche bei dieser Reaction entstehen, und die wir bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten haben.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 115.

467. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber die Herstellung von Ortho- und Paranitrozimmtaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat F. Kinkelin in diesen Berichten[1]) ein Verfahren zur Herstellung des *m*-Nitrozimmtaldehyds aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd unter Mitwirkung von Natronlauge beschrieben, welches sich insofern von den zahlreichen von Claisen ausgeführten analogen Condensationen unterscheidet, als Kinkelin in alkoholischer Lösung arbeitet. Nach seiner Methode bekommt Kinkelin 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge *m*-Nitrozimmtaldehyd aus dem entsprechenden Nitrobenzaldehyd, und er hält es für zweifellos, dass sich die isomeren Nitrozimmtaldehyde in gleich einfacher Weise aus den nitrirten Benzaldehyden darstellen lassen werden. Diese Ansicht hat sich bei unseren Versuchen in der Orthoreihe insofern als zutreffend erwiesen, als es wohl möglich ist, in der angedeuteten Weise aus *o*-Nitrobenzaldehyd den entsprechenden Nitrozimmtaldehyd zu erhalten, nichtsdestoweniger betragen die Ausbeuten in der *o*-Reihe nicht 50 pCt., sondern kaum 40 pCt. der Theorie, während man nach der v. Baeyer-Drewsen'schen Methode[2]), bei welcher das aldolartige Zwischenproduct isolirt wird, annähernd 70 pCt. erhält, so dass man unbedingt dieses letztere Verfahren nach wie vor anwenden wird, wenn es sich darum handelt, *o*-Nitrozimmtaldehyd aus *o*-Nitrobenzaldehyd herzustellen.

Im Folgenden geben wir das thatsächliche Material, welches dieser Ansicht als Grundlage dient.

Zur Darstellung des *o*-Nitrozimmtaldehyds haben wir 50 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 800 g absolutem Alkohol aufgenommen, dazu 1½ kg Wasser gegeben, wobei die Flüssigkeit zu opalisiren anfing, und die Lösung dann mit etwas mehr als der berechneten Menge, circa 16 g, frisch bereitetem Acetaldehyd versetzt. Der Lösung werden nun nach und nach ungefähr 30 g 10procentiger Natronlauge mit der Vorsicht zugegeben, dass die Flüssigkeit noch keine alkalische Reaction zeigt, was deshalb zu vermeiden ist, weil sich sonst Indigo und schmierige Producte bilden. Nach mehrstündigem Stehen fährt man mit der allmähligen Zugabe von Alkali so lange fort, bis die alkalische Reaction nun bestehen bleibt, was im Ganzen mit ungefähr 35 g der 10procentigen Lauge erreicht wird. Nach kaum 24 Stunden scheidet sich nun die grösste Menge des gebildeten *o*-Nitrozimmtaldehyds aus der alkoholischen Flüssigkeit ab, man filtrirt und extrahirt hierauf die

[1]) Diese Berichte XVIII, 483.

[2]) Diese Berichte XVI, 2207.

Mutterlauge, welche man zweckmässig vorher mit Kochsalz versetzt, mit Aether. Die ätherisch-alkoholischen Lösungen hinterlassen beim Abdestilliren ein dickes, braunes Oel, welches in wässerigem Alkohol gelöst auf Zusatz von Alkali reichlich Indigo abscheidet, und deshalb wohl zweifellos unreines, adolartiges Condensationsproduct von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd darstellt. Als solches giebt es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid noch weitere Mengen von *o*-Nitrozimmtaldehyd, welche mit dem direct gewonnenen Nitroaldehyd vereint, gemeinschaftlich aus absolutem Alkohol, nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle, umkrystallisirt werden. Man erhält den *o*-Nitrozimmtaldehyd dann in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 127—127½°.

50 g *o*-Nitrobenzaldehyd liefern bei diesem Verfahren nur 23 g *o*-Nitrozimmtaldehyd, während man nach der Baeyer-Drewsen-schen Methode daraus 40 g erhalten kann, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

Neuerdings ist es uns gelungen, sowohl den *o*- als auch den *p*-Nitrozimmtaldehyd auf weit einfachere Weise, mit Umgehung der Nitrobenzaldehyde, herzustellen, und zwar durch directe Nitrirung des käuflichen Zimmtaldehyds.

Wenn man nämlich in 500 g concentrirte Schwefelsäure, welcher vorher 20 g Salpeter zugegeben werden, tropfenweise 25 g Zimmtaldehyd unter Umrühren einträgt, und dabei durch Abkühlung des Gefässes dafür sorgt, dass die Temperatur nicht zu hoch wird, so findet vollständige Auflösung des Zimmtaldehyds statt, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrozimmtaldehyd in Flocken aus. Zur Reinigung saugt man dasselbe ab und krystallisirt es aus heissem Alkohol, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle, um.

Die Trennung der beiden Aldehyde hat uns Anfangs ganz erhebliche Schwierigkeiten bereitet, sie ist uns aber nunmehr in exacter Weise gelungen, seitdem wir die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumbisulfitverbindungen in kochsalzhaltigem Spiritus erkannt haben.

Wir verfahren folgendermaassen: Das Gemenge der Nitrozimmtaldehyde wird in absolutem Alkohol bei Siedetemperatur gelöst und der heiss gesättigten Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen Natriumbisulfitlösung unter Umrühren zugegeben. Man vermeidet nunmehr jedes Erwärmen und lässt sofort erkalten, was deshalb nothwendig ist, weil die Bisulfitverbindungen gegen Wärme äusserst empfindlich sind und die des *o*-Nitrozimmtaldehyds dadurch sogar mit Leichtigkeit vollständig in Chinolin übergeführt werden kann.

Beim Erkalten der Lösung fällt ein grosser Theil der Bisulfitverbindung des *p*-Nitrozimmtaldehyds von selbst aus. Die vollkommene Abscheidung derselben erreicht man jedoch nur durch Ein-

tragen von recht viel Kochsalz. Die hiermit versehene Lösung lässt man vortheilhaft 12 Stunden stehen und saugt dann die Mutterlauge von der vollständig ausgefällten Bisulfitverbindung des *p*-Nitrozimmtaldehyds und dem überschüssigen Kochsalz ab; sie enthält jetzt nur noch die Bisulfitverbindung des *o*-Nitrozimmtaldehyds, welche ungewöhnlich leicht in der alkoholischen Flüssigkeit löslich ist, und die man zweckmässig gar nicht abscheidet.

Um den *p*-Nitrozimmtaldehyd aus der Bisulfitverbindung zu isoliren, stellt man eine wässrige Auflösung derselben her, in welche man concentrirte Schwefelsäure einträgt, wobei unter starker Erhitzung ein Zerfall der Bisulfitverbindung stattfindet und die grösste Menge des Nitrozimmtaldehyds sich in Flocken abscheidet. Die letzten Reste desselben entzieht man der erkalteten, sauren Flüssigkeit mit Benzol; sie bleiben dann beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird der *p*-Nitrozimmtaldehyd dann in wohl ausgebildeten, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142° erhalten.

Göhring[1]), welcher den *p*-Nitrozimmtaldehyd vor einiger Zeit durch Kochen des *p*-Nitrophenylmilchsäurealdehyds mit Essigsäureanhydrid darstellte, fand den Schmelzpunkt etwas niedriger. Seine neuerdings ausgeführten Controlbestimmungen, von welchen uns derselbe freundlichst Mittheilung machte, stimmen jedoch vollständig überein mit unserer obigen Angabe. Wir haben den *p*-Nitrozimmtaldehyd analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	Berechnet für $C_9H_7NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.01	60.87	—	pCt.
H	3.95	4.02	—	»
N	7.9	—	7.52	»

Ueber die Eigenschaften dieses Aldehyds hat Herr Göhring schon berichtet, wir können seine Angaben durchweg bestätigen und wollen dieselben nur noch etwas vervollständigen.

Behandelt man den Aldehyd in essigsauer Lösung mit Phenylhydrazin, so entsteht eine Phenylhydrazinverbindung, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt in orangerothen Krystallen erhalten wird, die bei 180—181° schmelzen.

Der *p*-Nitrozimmtaldehyd lässt sich des Weiteren in verdünnter, alkoholischer Lösung leicht mit Eisenvitriol und Ammoniak reduciren. Wenn man den hierbei entstehenden Eisenoxydhydratniederschlag entfernt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt, so erhält man einen stark gelbgefärbten Extract, der beim Verdunsten, offenbar in Folge

[1]) Diese Berichte XVIII, 372.

von Condensationsvorgängen, einen braunroth gefärbten Körper zurücklässt, der Metallglanz zeigt und sich in Eisessig und noch besser in concentrirter Schwefelsäure mit prächtiger, fuchsinrother Farbe auflöst.

Was nun die Reindarstellung des *o*-Nitrozimmtaldehyds aus der alkoholischen Lösung seiner Bisulfitverbindung angeht, so geschieht dieselbe am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Lösung mit etwa dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt und sie dann genau so mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie wir es bei der Isolirung des *p*-Nitrozimmtaldehyds beschrieben haben. Man erschöpft auch wie dort das Filtrat vom ausgeschiedenen Orthoaldehyd mit Benzol, um die in Lösung gebliebenen Antheile desselben zu gewinnen. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, dem eine Behandlung mit Thierkohle vorausgeht, wird der *o*-Nitrozimmtaldehyd dann in feinen, verfilzten Nadeln erhalten; er schmilzt bei 127—127½° und zeigt alle Eigenschaften, welche v. Baeyer und Drewsen für diese Verbindung angeben. Wir haben auch noch den Phenylhydrazinabkömmling des *o*-Nitrozimmtaldehyds hergestellt, welcher aus Alkohol in bordeauxrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 157½° krystallisirt.

468. R. Leuckart und M. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenole und Phenoläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem theilte der Eine[1]) von uns die Beobachtung mit, dass Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe der Art reagirt, dass Anilide aromatischer Carbonsäuren entstehen, z. B.:

$$CONC_6H_5 + C_6H_6 = C_6H_5 - CO - NHC_6H_5.$$

Zu gleicher Zeit wurde die Anwendung der Reaction auf Substitutionsderivate der Kohlenwasserstoffe zunächst auf Phenole in Aussicht gestellt; Versuche, deren Resultate wir hier in Kürze mittheilen.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenol ist schon früher von A. W. Hofmann[2]) und neuerdings wieder von F. Gumpert[3])

[1]) Diese Berichte XVIII, 873.

[2]) Diese Berichte IV, 249.

[3]) Journ. f. pr. Chem. XXI, 119.

untersucht und dabei die Bildung der Phenoläther der Phenylcarbaminsäure beobachtet worden, so dass die Reaction gemäss der Gleichung verläuft:

$$C_6H_5 - OH + CONC_6H_5 = CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix},$$

indem die Phenolhydroxylgruppe nach Art alkoholischer Hydroxyle mit Carbimid in Reaction tritt. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Einwirkung nach anderer Richtung hin verlaufen werde, wenn das reactionsfähigere Hydroxylwasserstoffatom »fest gelegt« ist.

Von dieser Voraussetzung ausgehend wurde von uns das Verhalten von Phenylcyanat gegen Phenoläther geprüft. In der That konnten wir bei diesen Versuchen beobachten, dass unter diesen Umständen Wasserstoff des Benzolkernes mit der Carbimidgruppe in Reaction tritt und nun die Bildung analoger Verbindungen veranlasst wird, wie sie aus den Kohlenwasserstoffen selbst entstehen.

Auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagirt Phenylcyanat auf Phenol der Art, dass, wie schon A. W. Hofmann beobachtet hat, Phenylcarbaminsäurephenoläther entsteht. Wir erhielten die Verbindung mit dem Schmelzpunkte 124⁰ in schönen, weissen Prismen krystallisirend. Beim Erhitzen spaltet sie sich glatt in die Componenten Phenol und Phenylcyanat:

$$CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5OH + CONC_6H_5.$$

Ganz anders jedoch verhält sich diejenige Verbindung, welche wir aus dem Anisol erhielten. Die Reaction mit Phenylcyanat erfolgt hier nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, dann jedoch besonders leicht glatt, indem prachtvoll irisirende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 168—169⁰ resultiren, wie sie auch Lossen[1]) für das Anilid der Anissäure charakteristisch fand. Gemäss dieser Zusammensetzung und Constitution liess sich beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure die Spaltung in Chlormethyl, Anilin und Paroxybenzoësäure nachweisen. Die Reaction zwischen Anisol und Phenylcyanat verläuft demnach in dem Sinne der Gleichung:

$$CONC_6H_5 + C_6H_5OCH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & (1)\\CO.NHC_6H_5 & (4)\end{matrix}.$$

Beim Verseifen der Rückstände liess sich mittelst Eisenchlorid unter den Reactionsproducten neben Paroxybenzoësäure auch Salicylsäure nachweisen, ohne dass es uns jedoch gelungen wäre, ein reines Anilid der Salicylsäure zu isoliren.

In ganz analoger Weise wie auf Anisol verläuft die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenetol. Es resultiren weisse Nadeln vom

[1]) Ann. Chem. Pharm. 175, 292.

Schmelzpunkte 170°, welche nach ihrer Analyse und dem Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure das Anilid der äthylirten Paroxybenzoësäure darstellen:

$$C_6H_4 <\begin{matrix} OC_2H_5 & (1) \\ CONHC_6H_5 & (4) \end{matrix}.$$

Auch hier konnten wir die Bildung von Salicylsäure neben Paroxybenzoësäure beim Verseifen der letzten Rückstände beobachten.

In ganz analoger Weise wie Phenol und Phenoläther verhalten sich Naphtole und Naphtoläther gegen Phenylcyanat.

α-Naphtol liefert hierbei feine Nadeln vom Schmelzpunkte 177°, welche die Zusammensetzung und die Constitution als Phenylcarbaminsäurenaphtoläther, $CO<\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ OC_{10}H_7 \end{matrix}$, durch die Analyse und ihr Verhalten beim Erhitzen documentirten. Sie zerfallen hierbei in die Componenten α-Naphtol und Phenylcyanat:

$$CO<\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ OC_{10}H_7 \end{matrix} = C_{10}H_7OH + CONC_6H_5.$$

Ganz entsprechend entsteht aus β-Naphtol und Phenylcyanat in derben Prismen, welche sich beim Erhitzen analog wie die α-Verbindung verhalten, Phenylcarbaminsäure-β-naphtoläther vom Schmelzpunkte 230°.

Demnach tritt auch bei den Naphtolen zunächst das Phenolwasserstoffatom in Reaction, während man auch hier, wenn selbiges festgelegt ist, Reactionen herbeiführen kann, bei welchen Wasserstoff des Naphtalinkernes betheiligt ist. Wir haben so aus α-Naphtolmethyläther sowie der entsprechenden β-Verbindung anscheinend Anilide alkylirter Oxynaphtoësäuren erhalten, welche allerdings als solche bislang nur dadurch charakterisirt sind, dass sie unzersetzt nach Analogie der entsprechenden Phenolverbindungen destilliren. Bei allen Versuchen, sie in Oxynaphtoësäuren zu spalten, erhielten wir bis jetzt nur Kohlensäure, Naphtole und Anilin als Spaltungsproducte.

Weitere Versuche sind indess in Angriff genommen, die den Aniliden zugehörigen Oxynaphtoësäuren zu isoliren.

Das Anilid aus α-Naphtolmethyläther wurde in feinen Prismen bei 218° schmelzend erhalten, während die Verbindung

$$C_{10}H_6<\begin{matrix} OCH_3\text{-}\beta \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

lanzetttförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 169° darstellt.

Weitere Versuche über die Einwirkung von Phenylcyanat auf mehrwerthige Phenole und Phenoläther behalten wir uns vor.

Anschliessend an diese Beobachtungen bemerken wir noch, dass auch auf Thiophen Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagirt. Wir erhielten einen Körper völlig vom Aussehen von

Benzanilid in prachtvoll irisirenden Blättchen, welche bei 140⁰ schmelzen, in ausgezeichneter Weise die Indopheninreaction zeigen und nach ihrer Analyse das Anilid einer Thiophensäure, C_4H_3S. $CONHC_6H_5$ darstellten; leider sind unsere Versuche, den Körper zu spalten, noch nicht von Erfolg gewesen, indem bei diesen Reactionen eine vollständige Zersetzung eintritt.

Göttingen, 13. August 1885.

469. R. Leuckart: Ueber eine neue Bildungsweise von Tribenzylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung primärer Säureamide auf aromatische Aldehyde ist vor längerer Zeit schon von Roth[1]) zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht worden.

Bei seinen Versuchen beobachtete genannter Forscher, dass zwei Moleküle eines Amids mit einem Molekül Aldehyd beim Erhitzen unter Wasseraustritt leicht in Reaction treten.

$$\begin{matrix} CH_3 - CONH_2 \\ CH_3 - CONH_2 \end{matrix} + OCH - C_6H_5$$
$$= H_2O + \begin{matrix} CH_3 - CONH \\ CH_3 - CONH \end{matrix} > CH - C_6H_5.$$

Die gebildeten Körper, vom Typus Benzylidendiacetimid, indifferenter Natur, sind hauptsächlich durch die Eigenschaft charakterisirt, ebenso leicht, wie sie unter Wasseraustritt aus ihren Componenten gebildet werden, unter Aufnahme eines Moleküles Wasser wieder in dieselben zu zerfallen.

Das erste Glied dieser Reihe von Verbindungen, das Condensationsproduct zwischen Formamid und Benzaldehyd ist von Roth nicht dargestellt worden, und doch hatte bei der Unbeständigkeit des Formamids, bei seiner Neigung in höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Ammoniak, beziehungsweise in Wasser und Blausäure zu zerfallen, gerade dieser Körper in mancher Beziehung Interesse. U. A. hoffte

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 72.

ich von ihm aus zu dem bislang noch unbekannten, immerhin aber recht interessanten Benzylidenimid zu gelangen.

$$C_6H_5CH<\begin{matrix}NHHCO\\NHHCO\end{matrix} = 2CO + NH_3 + C_6H_5-CH = NH.$$

Ein Versuch nun, der in Folge dessen angestellt wurde, Benzylidendiformimid nach Roth's Methode aus Benzaldehyd und Formamid darzustellen, führte auffallender Weise zu ganz anderem Resultate. Die Unbeständigkeit des Formamids kommt schon bei Verlauf der Reaction zur Geltung, allerdings ohne dass dabei das erwartete Benzylidenimid gebildet wird.

In ähnlicher Weise, wie mit reinem Formamid, verläuft auch die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzaldehyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit wasserentziehender Mittel.

Wird Benzaldehyd mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Ammoniumformiat langsam im Oelbade erhitzt, so schmilzt bei ungefähr 100^0 das Ammonsalz langsam zu einer homogenen Flüssigkeit, welche schwerer als der Aldehyd, zu Boden sinkt. Bei ungefähr 180^0 beginnt dann von der Berührungsfläche beider Schichten aus eine merkliche Reaction; es entweicht kohlensaures Ammoniak in Strömen, während sich ein fester Körper auszuscheiden beginnt. Nach mehrstündigem Erhitzen wird derselbe abfiltrirt, mit Wasser und etwas verdünnter Natronlauge gewaschen und mit verdünntem Alkohol aufgekocht oder auch mit Aether extrahirt. In beiden Fällen gehen gebildete basische Producte in Lösung, während eine indifferente, weisse, krystallinische Substanz zurückbleibt. Dieselbe ist sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln, indifferenter Natur und zeichnet sich durch ihren Sauerstoff- und Stickstoffgehalt und einem sehr hoch liegenden Schmelzpunkt aus. Dieselbe habe ich noch nicht genauer charakterisirt, da es mir bis jetzt noch nicht gelang eine bestimmte Zusammensetzung festzustellen; sie entsteht zu ungefähr 10 pCt. vom angewandten Aldehyd.

Viel leichter gelingt es aus dem in Lösung gegangenen Theile bestimmte Körper zu isoliren. Wird der ätherische Auszug vom Aether befreit, so scheiden sich nach Zusatz von heissem Alkohol beim Erkalten blendend weisse, prachtvolle Blättchen ab, welche sofort analysenrein sind; es genügt dieselben abzusaugen und mit etwas verdünntem kalten Alkohol auszuwaschen. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt 91^0 constant und die Analyse liefert Zahlen, welche sich für eine Verbindung $C_{21}H_{21}N$ berechnen.

1) 0.1905 g Substanz lieferten 0.6130 g Kohlensäure entsprechend 0.1672 g Kohlenstoff = 87.77 pCt. und 0.1274 g Wasser entsprechend 0.01416 g Wasserstoff = 7.43 pCt.

2) 0.2767 g Substanz lieferten 0.8902 g Kohlensäure entsprechend 0.2428 g Kohlenstoff = 87.74 pCt. und 0.1827 g Wasser = 0.023 g Wasserstoff = 7.33 pCt.

3) 0.4978 g gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 26° und 755 ccm Barometerdruck, entsprechend 0.0237 g Stickstoff gleich 4.76 pCt.

Für die Verbindung $C_{21}H_{21}N$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	87.80	87.77	87.74	—	pCt.
H	7.33	7.43	7.33	—	»
N	4.90	—	—	4.76	».

Zur weiteren Charakterisirung wurde die Substanz zunächst mit alkoholischer Salzsäure aufgekocht. Es resultirte ein Körper, welcher in Wasser unlöslich, sich in siedendem Alkohol leicht löste und aus dieser Lösung in dicken Prismen krystallisirt erhalten wurde. Beim raschen Erkalten der concentrirten Lösung schied er sich in irisirenden Blättchen ab. Bei der Analyse lieferten 0.2603 g desselben mit Aetzkalk geglüht 0.1187 g Chlorsilber entsprechend 0.0293 g Chlor gleich 11.28 pCt.

Für die Verbindung $(C_{21}H_{21}N)HCl$

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.23	11.28 pCt.

Diese Zusammensetzung wurde weiter noch durch die Analyse des Platindoppelsalzes controlirt, welches aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich in schönen orangegelben Nadeln ausschied.

0.2403 g desselben bei 120° getrocknet hinterliessen nach dem Glühen 0.0458 g Platin entsprechend 19.75 pCt., das Salz

$$(C_{21}H_{21}N \,.\, HCl)_2PtCl_4$$

enthält 19.76 pCt. Platin.

Der Körper zeigt somit die Zusammensetzung des von Cannizzaro[1]) und von Limpricht[2]) dargestellten und ausführlich untersuchten Tribenzylamins.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\right\} N$$

und ist nach seinen Eigenschaften an der Identität beider Verbindungen wohl nicht zu zweifeln. Nach dieser Darstellungsmethode lässt sich dieser Körper, welcher bis jetzt neben Mono- und Dibenzylamin bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 24.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 301.

der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid gewonnen wurde, sehr leicht und rein erhalten, auch ist die Ausbeute befriedigend, indem 100 g Benzaldehyd 40 g ganz reinen Tribenzylamins lieferten.

Das vom ausgeschiedenen Tribenzylamin gewonnene alkoholische Filtrat enthält nun noch wie es scheint eine Reihe anderer Körper, welche ich bis jetzt noch nicht weiter untersucht habe. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein dickes schwer bewegliches Oel, circa 40 pCt. des Aldehyds, aus welchem sich nach langem Stehen Krystalle absetzen, welche gegen 52° schmelzen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Ebenso fordert die Bildungsweise des Tribenzylamins aus dem Aldehyd zu weiteren Versuchen auf. Sie ist unzweifelhaft auf nascirendes Kohlenoxyd zurückzuführen, welches nach Andreasch's[1]) Untersuchungen aus Ammoniumformiat beim trockenen Erhitzen entsteht. Dasselbe nimmt das Aldehydsauerstoffatom auf, worauf das reichliche Auftreten von Kohlensäure beziehentlich Ammoniumcarbonat zurückzuführen ist; die einzelnen reducirten Benzylidenmoleküle aber werden dann unter Fixirung eines Moleküles Ammoniak zu Tribenzylamin vereinigt. Diese Gesichtspunkte geben die Richtung an, nach welcher diese Beobachtung weiter zu verfolgen ist, Versuche welche ich mir hierdurch vorbehalten möchte, namentlich auch die Einwirkung anderer Ameisensäurederivate auf Aldehyd- und Keton-artige Substanzen.

Göttingen, den 12. August 1885.

---

470. R. Leuckart: Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 15. August.)

Aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen lag mir an der Gewinnung disubstituirter, symmetrisch wie unsymmetrisch constituirter Derivate der Bernsteinsäure.

Als geeignetste Repräsentanten dieser Körperklassen mussten sich mir hierbei nach den neueren Mittheilungen von R. Otto und H. Beckurts[2]) sowie von C. A. Bischoff und C. Rach[3]) die me-

---

[1]) Diese Berichte XII, 973.

[2]) Diese Berichte XVIII, 825.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1202.

thylirten Verbindungen empfehlen, da dieselben, den betreffenden Angaben zu Folge, leicht und in grösserer Menge zu beschaffen sind.

R. Otto und Beckurts haben gelegentlich ihrer interessanten Untersuchungen der Pyrocinchonsäure — nach der Ansicht dieser Forscher der symmetrischen Dimethylacetylendicarbonsäure —

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots C\,COOH \\ \qquad\quad \| \\ CH_3 \cdots C \cdots COOH, \end{array}$$

das eigenthümliche Verhalten dieses Körpers gegen nascirenden Wasserstoff studirt. Beim Behandeln mit verschiedenen Reductionsmitteln erhielten nun genannte Forscher aus dieser Dimethylacetylendicarbonsäure, $C_6H_8O_4$, drei isomere Butylendicarbonsäuren, $C_6H_{10}O_4$, eine »schwerer lösliche, welche in geringerer Menge sich gebildet hatte, in glänzenden bei 240—241° schmelzenden Blättchen, oder anscheinend prismatischen Nadeln krystallisirte, die andere vom Schmelzpunkt 193—194°, während gleichzeitig die Bildung einer bei 118—120° schmelzenden Säure beobachtet wurde.«

Die Constitution dieser so erhaltenen Adipinsäuren wird von Otto und Beckurts der Art gedeutet, dass die Säure vom Schmelzpunkt 193° der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure entsprechen soll, während die Säure 240° die Constitution der unsymmetrisch substituirten Isomeren besitzt, die Säure vom Schmelzpunkt 118—120° dagegen mit einem Körper zu identificiren ist, welchen M. Conrad und C. A. Bischoff[1]) nach seiner Synthese als Methyläthylmalonsäure charakterisirt haben. Die Constitution der drei Isomeren entspricht demnach den Formeln:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots COOH \\ \qquad\quad \vdots \\ CH_3 \cdots CH \cdots COOH \\ \qquad\quad 193^0 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\quad CH_2 \cdots COOH \\ \qquad\quad \vdots \\ {CH_3 \atop CH_3} > C \cdots COOH \\ \qquad\quad 240^0 \end{array} \qquad \begin{array}{l} {CH_3 \atop C_2H_5} > C < {COOH \atop COOH} \\ \qquad\quad 118^0 \end{array}$$

Anschliessend an diese Thatsachen machten nun aber Otto und Beckurts weiter die interessante Beobachtung, dass die Säure 193° durch Erhitzen in ihr Anhydrid überzuführen war, welches dann beim Kochen mit Wasser glatt in das Hydrat der unsymmetrisch substituirten Isomeren 240° überging, demnach die glatte Ueberführung der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure in die unsymmetrische.

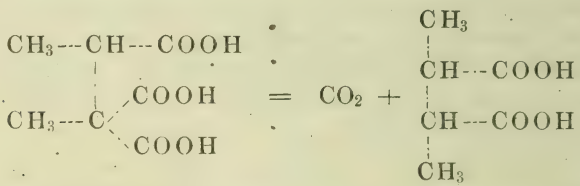
Kurze Zeit später glaubten C. A. Bischoff und C. Rach die von Otto und Beckurts durch Reduction von Pyrocinchonsäure erhaltende Säure 193° übereinstimmend mit der Annahme dieser Forscher als symmetrische Dimethylbernsteinsäure identificiren zu müssen, indem sie einen Körper von gleichen Eigenschaften auf verschiedenen Wegen synthetisch als Dimethylbernsteinsäure erhalten hatten.

[1]) Ann. Chem. Pharm 204, 104.

Nach diesen Beobachtungen schien mir der Weg gegeben, symmetrisch und unsymmetrisch substituirte Derivate der Bernsteinsäure zu erhalten.

Als Ausgangsproduct wählte ich unter den verschiedenen von B. und R. zur Synthese empfohlenen Methoden den methylirten Propenyltricarbonsäureäther. Derselbe lässt sich leicht erhalten, wenn man nach Bischoff's Angabe α-Brompropionsäureäther — Fraction 85—87° bei einem Drucke von 50—60 mm — auf Natriummethylmalonsäureäther einwirken lässt. Es resultirt ein ätherisch riechendes Liquidum, welches bei einem Drucke von 50—60 mm gegen 190° siedet, während bei gewöhnlichem Luftdrucke der Siedepunkt bei 273—275° zu liegen scheint.

Durch Kochen mit Salzsäure erhielt ich aus diesem Aether als Hauptproduct [1]) eine Krystallisation, welche nach dem Aufkochen mit etwas Thierkohle aus heisser Lösung in prachtvollen weissen, warzenförmig aggregirten Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt lag bei 188—189° [2]), indem beim Schmelzen unter Gasentwickelung zugleich eine Wasserabspaltung zu beobachten war. Die Analyse deutete auf die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$, somit der gewünschten Dimethylbernsteinsäure, welche aus der intermediär gebildeten Butenyltricarbonsäure unter Kohlensäure-Abspaltung entstanden war.



1. 0.1969 g Substanz ergaben 0.3517 g Kohlensäure und 0.1201 g Wasser entsprechend 0.0959 g Kohlenstoff = 48.7 pCt. und 0.0133 g Wasserstoff = 6.77 pCt.

2. 0.1820 g Substanz gaben 0.3277 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser entsprechend 0.0894 g Kohlenstoff = 49.12 pCt. und 0.01255 Wasserstoff = 6.88 pCt.

Für die Verbindung $C_6H_{10}O_4$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	49.3	48.7	49.12 pCt.
H	6.85	6.77	6.88 »

---

[1]) Andere beim Verseifen entstandene Producte habe ich nicht weiter untersucht.

[2]) Die Substanz wurde von Beginn des Experiments an im Schwefelbade belassen, cf. Otto und Beckurts l. c.

Die Säure zeigt nun im Wesentlichen Eigenschaften, wie sie Otto und Beckurts für die Adipinsäure beschreiben, welche sie aus Pyrocinchonsäure beim Behandeln mit Reductionsmitteln erhalten haben, Angaben, welche auch mit früheren Beobachtungen von Roser[1]) Weidel und Brix[2]) und E. von Meyer[3]) übereinstimmen.

Nach der Bischoff'schen Synthese, welche hier ihre Bestätigung findet, ist dieselbe ohne Zweifel als symmetrische Dimethylbernsteinsäure anzusehen.

Otto und Beckurts beobachteten nun das interessante Verhalten ihrer Säure beim Erhitzen, wobei dieselbe in eine in Wasser schwerer lösliche und höher bei 240—241° schmelzende Isomere übergeht, welche nach ihrer Annahme als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure anzusehen ist.

Ich habe nun die von mir synthetisch erhaltene Verbindung in gleicher Weise auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft, musste jedoch dabei die auffallende Beobachtung machen, dass eine gleiche Ueberführung hier nicht gelingt. Otto und Beckurts konnten den Uebergang »völlig erreichen, indem sie ihre Säure kurze Zeit etwas über den Schmelzpunkt ungefähr auf 200° erhitzten und das dann gebildete Anhydrid in Wasser aufnehmen«. Ich habe nun die von mir erhaltene Säure mehrmals verschieden lang, zuletzt gegen zwei Stunden bei ca. 200° im Schmelzen erhalten und dann in Wasser wieder aufgenommen, ohne jedoch den gleichen Uebergang in eine schwerer lösliche und höher schmelzende Isomere beobachten zu können.

Meine Säure verhielt sich vielmehr der Art, dass sie allerdings auch zunächst in ihr Anhydrid übergeführt wurde, welches nach dem Entfernen des Wassers aus völlig alkohol- und wasserfreiem Aether in schönen irisirenden Blättchen krystallisirte, welche bereits bei 79—81° ihren Schmelzpunkt hatten. Nach der Analyse stellen dieselben das Anhydrid $C_6H_8O_3$ dar, da 0.1778 g Substanz 0.3656 g Kohlensäure und 0.0993 g Wasser ergaben, entsprechend 0.0997 g Kohlenstoff = 56.07 pCt. und 0.0113 g Wasserstoff = 6.2 pCt.

Für die Verbindung $C_6H_8O_3$

	Berechnet	Gefunden
C	56.25	56.07 pCt.
H	6.25	6.2 »

Wurde die Schmelze aber in Wasser aufgenommen, so ergab sich allerdings, dass das erhaltene Hydrat keine einheitliche Substanz darstellte; nach oftmals wiederholtem Umkrystallisiren gelang es mir vielmehr, dasselbe in zwei Körper zu trennen, von denen der erstere,

[1]) Diese Berichte XV, 2012.

[2]) Wien. Monatshefte IV, 603 ff.

[3]) Journ. f. pr. Chem. 2, XXVI, 337.

der Hauptsache nach entstandene, und in Wasser etwas schwerer lösliche, nach Habitus und Schmelzpunkt sowie nach dem Verhalten beim Schmelzen das Ausgangsproduct — symmetrische Dimethylbernsteinsäure — darstellte. Der zweite Körper — in Wasser etwas leichter löslich — wurde in prachtvollen glänzenden Prismen mit charakteristisch ausgeprägter Endfläche erhalten, und sein Schmelzpunkt lag scharf bei 121—122°. Andere einheitliche Substanzen waren mir bei verschiedenen Versuchen unmöglich nachzuweisen.

Was nun die bei 121—122° schmelzende Säure betrifft, so ist die Natur derselben zunächst noch aufzuklären. Auch Otto und Beckurts[1]) erhielten bei der Reduction von Pyrocinchonsäure sowohl mit Natriumamalgam als auch Jodwasserstoffsäure eine Substanz, vom Schmelzpunkt 118—120°, welche sie als Methyläthylmalonsäure erkannten, eine Annahme, welche auch Weidel und Brix[2]) für eine von ihnen aus Pyrocinchonsäureanhydrid mit Natriumamalgam erhaltene Säure vom Schmelzpunct 121° machen. In welcher Beziehung aber die von mir erhaltene Säure zu diesen beiden Körpern steht, kann ich noch nicht entscheiden, jedenfalls war es mir nicht möglich, die Identität mit Methyläthylmalonsäure nachzuweisen; das von mir erhaltene Product spaltete bei 180° noch nicht Kohlensäure ab, vielmehr liess sich die kleine Menge, welche mir zu Gebote stand bei raschem Erhitzen unzersetzt destilliren, so dass das Destillat unverändert den Schmelzpunkt 121° zeigte; ohne dass ich die Bildung von Methyläthylessigsäure hätte dabei nachweisen können.

Nach diesen Beobachtungen stehen wir nun vor der Thatsache, dass zwei isomere Säuren $C_6H_{10}O_4$ existiren, welche bei sonst gleichen physikalischen Eigenschaften sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass die eine — nach Otto und Beckurts — sich durch Erhitzen in eine höher schmelzende Isomere überführen lässt, während die andere, wie ich beobachtete, diesen Uebergang nicht zeigt; letzterer Säure jedoch ist nach ihrer Synthese aus Methylmalonsäureäther und α-Brompropionsäureäther die Constitution als der symmetrisch substituirten Dimethylbernsteinsäure zu vindiciren.

Es liegt nicht in meiner Absicht, diese eigenthümlichen Isomerieverhältnisse weiter zu verfolgen oder eine Ansicht über dieselben aussprechen zu wollen. Interessant werden zunächst nach dieser Richtung hin die Versuche sein, welche über das Verhalten beim Erhitzen der aus α-Brompropionsäure und molekularem Silber erhaltenen, mit der aus Pyrocinchonsäure dargestellten anscheinend identischen Verbindung[3]) anzustellen sind — ich müsste fürchten, zu sehr das

[1]) l. c.
[2]) Wiener Monatshefte IV, 603.
[3]) l. c. 846.

Arbeitsgebiet der HHrn. Otto und Beckurts zu streifen; mir lag vielmehr vor der Hand nur an der Gewinnung der betreffenden Bernsteinsäurederivate. Auf einen Punkt möchte ich indess noch hinweisen, dass es nämlich Otto und Beckurts[1]) nicht gelungen ist auch bei der Reduction der Pyrocinchonsäure mittelst Jodwasserstoffsäure die Butylendicarbonsäure vom Schmelzpunkt 241° zu erhalten, obwohl bei diesen Versuchen eine Temperatur von 220° in Anwendung gekommen war, so dass betreffende Forscher zu der Annahme gezwungen sind, dass Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoffsäure den Uebergang der Verbindung in die andere verhindern muss[2]), eine Annahme, deren experimentelle Prüfung allerdings in Aussicht gestellt ist. Ferner muss wohl auffallend erscheinen, dass die Butylendicarbonsäure 241° ein ächtes, wenn auch zweifach und unsymmetrisch substituirtes Bernsteinsäurederivat die Anhydridbildung nicht zeigen soll[3]).

Nachdem es mir so nicht gelungen war aus dem symmetrischen durch molekulare Umlagerung ein unsymmetrisches Derivat der Bernsteinsäure zu erhalten, suchte ich die Gewinnung eines solchen in anderer Richtung auf synthetischem Wege zu erreichen, wobei naturgemäss als Ausgangskörper bereits secundär substituirte Substanzen in Anwendung zu bringen waren. Eine solche bot sich in gewünschter Weise in der Isobuttersäure. Dieselbe — von Kahlbaum bezogen — wurde nach Markownikow[4]) in ihr α-Bromderivat übergeführt und dieses für die Synthese verwerthet.

Nachdem ein Versuch, analog der Wislicenus'schen Synthese der Adipinsäure aus β-Jodpropionsäure — in ähnlicher Weise, wie auch Otto und Beckurts aus α-Brompropionsäure symmetrische Dimethylbernsteinsäure[5]) erhalten haben — aus einem Gemisch gleicher Moleküle α-Bromisobuttersäure und Bromessigsäure

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>C.Br.COOH + Br.CH_2.COOH + Ag_2$$

$$= 2AgBr + \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{CH_2-COOH},$$

die gewünschte Säure zu erhalten keinen Erfolg hatte, schien es mir am geeignetsten, zu diesem Zwecke vom Malonsäureäther auszugehen. In der That gelingt es so leicht die gewünschte Verbindung zu erhalten.

[1]) l. c. 843.

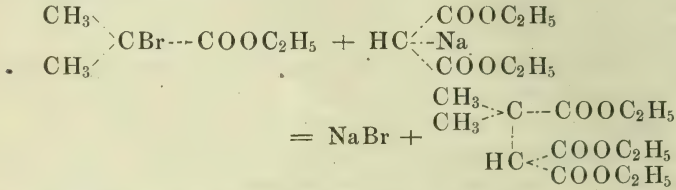
[2]) Ob vielleicht die vorausgegangene Behandlung mit Salzsäure in ähnlicher Weise an dem Nichtgelingen meiner Versuche die Schuld trägt, werde ich noch prüfen.

[3]) l. c. 843.

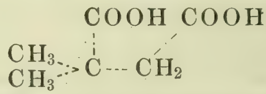
[4]) Ann. d. Chem. und Pharm. 153, 229.

[5]) loc. cit. 846.

Beim Aetherificiren des rohen, durch Bromiren der Isobuttersäure gewonnenen Reactionsproductes und nachherigem Fractioniren des durch Wasser abgeschiedenen Oeles im Vacuum, lässt sich bequem reiner α-Bromisobuttersäureäther gewinnen. Derselbe tritt leicht mit Natriummalonsäureäther in Reaction und es resultirt ein Liquidum, welches bei einem Drucke von 30—40 mm bei 181—185° unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdrucke bei 279—281° unter geringer Zersetzung siedet und nach seiner Synthese



einen Isobutenyltricarbonsäureäther darstellt. Derselbe wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift und so eine in prachtvollen Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 138—139° erhalten. Dieselbe, leicht in Wasser löslich, zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$, demnach einer Dimethylbernsteinsäure, nach ihrer Synthese aber der unsymmetrisch substituirten


,

welche aus der intermediär gebildeten Isobutenyltricarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung gebildet ist.

0.2045 g Substanz ergaben 0.3689 g Kohlensäure und 0.1301 g Wasser entsprechend 0.1006 g Kohlenstoff 49.19 pCt. und 0.0144 g Wasserstoff = 7.0 pCt.

Für die Verbindung $C_6H_{10}O_4$ ist

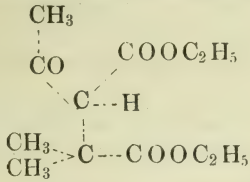
	Berechnet	Gefunden
C	49.30	49.19 pCt.
H	6.85	7.00 »

Die Säure zeigt auch sonst die Eigenschaften einer Bernsteinsäure, da sie gegen 180° unter Wasserabspaltung ein Anhydrid bildet.

Die gleiche Synthese dieser Säure ist von George Tate[1]) bereits früher versucht worden, ohne dass jedoch derselbe zu einem gewünschten Resultate gelangt. Ich kann nach meinen Erfahrungen die Angaben des genannten Herren nicht bestätigen; derselbe giebt an, dass erst nach zweitägigem Erhitzen der Agentien auf 130—160° Bromnatriumabscheidung erfolgt, dass aus dem Destillat in geringer Menge eine Säure durch Verseifen zu erhalten ist, deren

[1]) Dessen Inaug.-Dissert., Würzburg 1879.

Schmelzpunkt dem »einer Dimethylbersteinsäure sehr nahe liegt«, welche er durch Verseifen eines von ihm dargestellten »nicht vollkommen reinen« α-Acetyl-β-Dimethylbernsteinsäureesters



erhalten hatte und der bei 74° liegen soll. Diese Säure wird seither in der Literatur als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure geführt. Ich glaube diese abweichenden Resultate darauf zurückführen zu müssen, dass der von Tate benutzte α-Bromisobuttersäureäther nicht rein gewesen ist, oder, dass eine Verwechselung mit niederschmelzenden Producten der Verseifung des Aethers stattgefunden hat, Producte, welche sich durch genügend durchgreifend geleitete Reaction in Dimethylbernsteinsäure 139° überführen lassen. Die Reaktion erfolgt glatt und wie bei allen bis jetzt bekannten Malonsäuresynthesen fast quantitativ, beim Verseifen des Aethers durch Kochen mit Salzsäure resultirt in ausgiebiger Menge die Säure 139°.

Andrerseits sind bereits mehrfach früher Säuren von der Zusammensetzung und dem Schmelzpuncte meiner Dimethylbernsteinsäure beobachtet worden, Säuren, welche jedoch bis jetzt noch nicht hinreichend charakterisirt und vermuthlich nun mit der von mir erhaltenen identisch sind, zumal sie aus Acetonderivaten dargestellt wurden. Zunächst erhielt Kachler[1]) bei der Oxydation des Phorons und Campfers eine Säure $C_6H_{10}O_4$, welche er für Adipinsäure hält, von der Rudzinski-Rudno[2]) vermuthet, dass sie mit dem von ihm erhaltenen Oxydationsproducte der Camphensäure identisch ist. Der Schmelzpunct dieses Körpers liegt bei 135—140°. bei höherer Temperatur bildet er ein Anhydrid, welches bei 90—92° schmilzt. Die von mir erhaltene Säure verhält sich analog wie diese und zeigt ausserdem dieselben physikalischen Eigenschaften, welche Pinner[3]) einer Säure $C_6H_{10}O_4$ zuschreibt, welche nach dessen Annahme die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure darstellt. Bei der Oxydation der von Pinner entdeckten Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ wurden zwei Oxydationsproducte Dimethylmalonaminsäure $C_5H_9NO_3$ und eine Verbindung $C_6H_9NO_2$ erhalten, welche nach Pinner's Annahme Dimethylbernsteinsäureimid darstellt, da sie beim Kochen mit Alkalien in Ammoniak und die Säure $C_6H_{10}O_4$ zerfällt, »welche bei ihren Be-

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 162, 73.

[2]) Dessen Inauguraldissertation. Würzburg, 1882.

[3]) Diese Berichte XV, 513.

ziehungen zu der Dimethylmalonsäure als die bis jetzt noch unbekannte unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure anzusehen ist. Dieselbe schmilzt bei 140°, geht bei 190° in ihr Anhydrid über, krystallisirt aus Wasser in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, kurzen dicken Prismen«, Angaben, welche vollständig mit den von mir gemachten Beobachtungen übereinstimmen. Ich glaube dadurch die Identität beider Verbindungen behaupten zu können und somit auch der Annahme Pinner's bezüglich der Natur seiner Verbindung als unsymmetrischer Dimethylbernsteinsäure durch die Synthese die nöthige Stütze verliehen zu haben.

Andererseits behalte ich mir jedoch vor gelegentlich weiterer Versuche über mein Product auch eine Vergleichung mit der aus Phoron beziehungsweise Camphensäure entstehenden Säure $C_6H_{10}O_4$ vorzunehmen, um somit Rückschlüsse auf die Natur der Camphensäure, Campfersäure und auch des Camphers ziehen zu können.

Zum Schlusse gestatte ich mir die gewonnenen Resultate meiner Beobachtungen nochmals zusammenzustellen. Es existiren danach, wie es unseren heutigen theoretischen Ansichten entspricht zwei isomere Disubstitutionsproducte der Bernsteinsäure, welchen nach ihrer Synthese unzweifelhaft die Constitution einer symmetrischen und unsymmetrischen zukommt.

die symmetrische a)	die unsymmetrische b)
$CH_3CH-COOH$	$(CH_3)_2CH-COOH$
$\vert$	$\vert$
$CH_3CH-COOH$	CH_2-COOH
Schmelzpunkt 189°	Schmelzpunkt 139°.

Dieselben lassen sich nicht in einander überführen, das Verhalten der unsymmetrischen soll allerdings nach dieser Richtung hin noch eingehender untersucht werden; Beide aber verhalten sich wie ächte Bernsteinsäurederivate, indem sie Anhydride liefern, deren Schmelzpunkte unter 100° liegen.

Ueber die Natur der isomeren Pyrocinchonsäurederivate erlaube ich mir nicht, eine Ansicht auszusprechen; jedenfalls aber möchte ich darauf hinweisen, dass aus Pyrocinchonsäureanhydrid, deren einfache Molekularformel $C_6H_6O_3$ von Weidel und von Schmidt[1]) durch eine Dampfdichtebestimmung allerdings festgestellt wurde, bei der Reduction dennoch Körper von höherem Molekulargewichte recht wohl entstanden sein können, eine Annahme, welche jedenfalls bei den labilen Structurverhältnissen der Pyrocinchonsäure a priori nicht zu verwerfen ist.

Göttingen, den 13. August 1885.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1151.

471. G. v. Knorre und P. Olschewsky: Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen der Antimonsäure mit Kalium und Natrium.

(Eingegangen am 15. August.)

Mit dem Studium der antimonsauren Salze haben sich bis jetzt hauptsächlich Berzelius[1]), Frémy[2]) und Heffter[3]) beschäftigt.

Berzelius schmolz Antimon mit Salpeter im Silbertiegel, laugte die Schmelze mit kaltem Wasser aus, behandelte den Rückstand mit heissem Wasser, dampfte darauf die erhaltene Lösung zur Trockne und erhielt auf diese Weise ein gummiartiges, antimonsaures Kali, bei welchem er nach dem Entwässern das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure wie 1 : 6 fand. Ausserdem stellte Berzelius noch einige andere Salze der Antimonsäure her, fand aber ihre Zusammensetzung so verschiedenartig, dass er selbst auf keine seiner Analysen Werth legte.

Frémy unterscheidet zwei Modificationen der Antimonsäure, wovon er die eine Antimonsäure und die andere Metaantimonsäure nennt. Die erstere bildet nur neutrale Salze von der Formel $\overset{I}{R}SbO_3$, während die andere neutrale und saure Salze bilden kann, deren Formeln $\overset{I}{R}_4Sb_2O_7$ resp. $\overset{I}{R}_2H_2Sb_2O_7$ sind. Analog den modernen Bezeichnungen für die Phosphorsäure würde man Frémy's Antimonsäure Metaantimonsäure und seine Metaantimonsäure Pyroantimonsäure nennen.

Heffter hat bei den von ihm untersuchten zahlreichen antimonsauren Salzen das auffallende Verhältniss von Base zur Säure wie 13 : 12 gefunden, wofür er aber eine Erklärung nicht angeben konnte.

Schneider[4]) giebt an, dass wenn man das von ihm gefundene Atomgewicht des Antimons (120) bei den Heffter'schen Analysen zu Grunde legt, das einfache Verhältniss von Base zu Säure wie 1 : 1 sich berechnet (Heffter wandte das früher von Berzelius zu 129 festgestellte Atomgewicht an).

Da bei den antimonsauren Salzen noch manche Punkte der Aufklärung bedurften, so haben wir versucht, die Kenntniss dieser Verbindungen zu erweitern und haben dabei speciell die Art der Bindung des in den antimonsauren Salzen enthaltenen Wassers zu ermitteln gesucht.

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. VI, S. 144.

[2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 29, S. 86; Bd. 34, S. 290; Bd. 45, S. 209.

[3]) Poggendorff's Ann. Bd. 86, S. 418.

[4]) Poggendorff's Ann. Bd. 98, S. 293.

1. Antimonsaures Kali.

Zur Darstellung desselben wurde 1 Theil gepulvertes Antimon mit 4 Theilen Salpeter gemischt und im schmiedeisernen Tiegel[1]), welcher von einem hessischen Tiegel umgeben war, ca. 1 Stunde starker Rothgluth ausgesetzt. Die Schmelze wurde mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt, darauf längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, filtrirt und die eisenfreie Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft. Hierbei traten dieselben Erscheinungen auf, wie sie von den oben genannten Forschern bei diesem Salze beschrieben sind.

Das so erhaltene gummiartige Salz zeigte folgende Zusammensetzung:

K_2O	19.89
Sb_2O_5	67.62
H_2O	12.49
	100.00

Die Analyse erfolgte nach der Rose'schen Methode[2]) durch Glühen mit Chlorammonium. Es zeigte sich jedoch auffallender Weise dabei, dass das Salz selbst nach 20maligem Glühen mit Chlorammonium kein constantes Gewicht ergab, während bei den später zu beschreibenden Salzen schon nach 2 bis 3maligem Glühen Gewichtsconstanz eintrat. Die Rose'sche Methode lässt sich in diesem Falle aber dennoch mit Erfolg anwenden, wenn man das Salz vor dem Glühen mit Salzsäure übergiesst und zur Trockne eindampft. Alsdann erfolgt ebenfalls nach 2 bis 3maligem Glühen constantes Gewicht.

In der oben angeführten Analyse ist das Verhältniss von Kali zur Antimonsäure genau 1 : 1. Der Wassergehalt des gummiartigen Salzes ist nicht constant und hängt wesentlich von der Art des Trocknens ab. (Heffter fand 22.40 pCt.; Frémy erhielt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe 18.1 pCt. Wasser; zwei andere von uns dargestellte Kalisalze ergaben 21.54 resp. 16.36 pCt.) Das bei 100° getrocknete Salz enthält 11.77 pCt. Wasser und besitzt demnach die Zusammensetzung: $2\,KSbO_3 + 3\,H_2O$, für welche Formel sich theoretisch 11.61 pCt. berechnen.

Frémy giebt diese Zusammensetzung irrthümlicherweise dem bei 160° getrockneten Salze, indessen ist bei dieser Temperatur der Wassergehalt, wie aus den weiter mitgetheilten Zahlen ersichtlich, weit geringer.

---

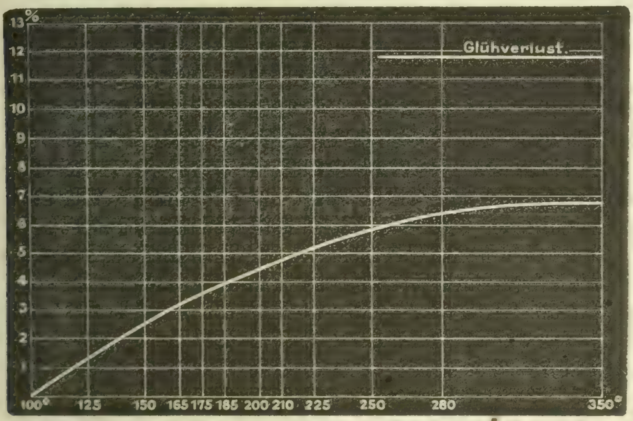
[1]) Bei Anwendung von hessischen oder von Porcellan-Tiegeln zeigte sich, dass erstens eine grosse Menge von Kieselsäure in die Schmelze ging, und zweitens ein Springen der Tiegel sehr leicht eintrat. Silbertiegel sind wegen der erforderlichen hohen Temperatur nur mit grosser Vorsicht anzuwenden.

[2]) Poggendorff's Ann. Bd. 73, S. 592.

Durch weiteres Trocknen[1]) erlitt das bei 100° getrocknete Salz folgende Gewichtsverluste:

bei 125°	1.26 pCt.
» 150	2.46 »
» 165	3.02 »
» 175	3.43 »
» 185	3.83 »
» 200	4.29 »
» 210	4.59 »
» 225	5.14 »
» 250	5.71 »
» 280	6.39 »
» 350	6.79 »
Glühverlust	11.77 »

Nachfolgende Curve ist eine graphische Darstellung obiger Resultate; dabei sind die verschiedenen Temperaturen als Abscissen, die Procente als Ordinaten angenommen.



Die Frage, ob und wie viel Wasser chemisch gebunden ist, lässt sich kaum mit Sicherheit beantworten. Bei 185° sind noch 2 Moleküle Wasser im Salz vorhanden. Nimmt man an, dass diese beiden Moleküle als Constitutionswasser zu betrachten sind, so würde dem bei 100° getrockneten die Formel $2 KH_2SbO_4 + H_2O$ zukommen.

[1]) Das Trocknen dauerte bei allen hier beschriebenen Salzen und bei jeder Temperatur circa 7—8 Stunden und erfolgte in dem von L. Meyer (s. diese Berichte XVI, 1087) beschriebenen Luftbade.

Alsdann würde das gummiartige, antimonsaure Kali als ein saures Salz der normalen Antimonsäure, H_3SbO_4, zu betrachten sein. Indessen erscheint diese Annahme schon aus dem Grunde nicht recht wahrscheinlich, weil die Lösung des Salzes stark alkalisch reagirt. — Nimmt man aber an, dass nur 1 Molekül als Constitutionswasser zu betrachten ist (bei 350° enthält das Salz noch etwas über 1 Molekül Wasser), so würde die Formel des bei 100° getrockneten Salzes

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2H_2O$$

sein, und es würde dann ein Salz der Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, vorliegen.

Nimmt man endlich an, dass das Salz gar kein Constitutionswasser enthält, so würde es von der Metaantimonsäure, $HSbO_3$, abzuleiten und demselben die Formel

$$2KSbO_3 + 3H_2O$$

beizulegen sein.

Das Salz löst sich bei längerer Einwirkung leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser.

Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Salzes entsteht zuerst eine Trübung und nach einiger Zeit ein starker, weisser Niederschlag. Filtrirt man denselben ab und leitet von neuem Kohlensäure ein, so entsteht wiederum ein Niederschlag. Auf diese Weise kann man nach und nach die Gesammtmenge des in Lösung befindlichen antimonsauren Kali ausscheiden. Der Niederschlag enthält, wie auch schon Heffter nachgewiesen hat, auf 2 Moleküle Kali 3 Moleküle Antimonsäure (s. sub 2). Die Annahme Heffter's, dass beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser neben dem gummiartigen Salz auch dieses saure in Lösung gehe und dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausfalle, erscheint hiernach als unwahrscheinlich, vielmehr beruht nach Obigem die Ausscheidung des sauren Salzes auf einer Zersetzung des gummiartigen durch Kohlensäure.

Wie bereits bekannt, giebt das gummiartige Salz in concentrirter Lösung einen flockigen, bald krystallinisch werdenden, in verdünnter Lösung sogleich einen krystallinischen Niederschlag mit Natriumsalzen.

Nach Heffter entwickelt das geglühte, antimonsaure Kali, mit Salzsäure befeuchtet, nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure. Unsere Salze lieferten dabei gar keine oder nur sehr wenig Kohlensäure und ist es wahrscheinlich, dass bei Heffter das Aufbrausen nur von dem vorhergegangenen Einleiten von Kohlensäure herrührte.

Mit der Darstellung des von Frémy beschriebenen körnigen, antimonsauren Kali ($K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$) haben wir uns bis jetzt noch nicht genügend beschäftigt und noch kein reines Product erhalten können.

Auch schon Heffter giebt an, dass dieses Salz zu schwer herzustellen sei, um es als Ausgangsproduct für andere antimonsaure Salze zu benutzen. Die von Heffter für das körnige, antimonsaure Kali mitgetheilte Analyse stimmt genau mit der seines gummiartigen Salzes überein. Es ist deshalb die Annahme nicht vollkommen ausgeschlossen, dass die beiden Salze identisch sind.

Nach Frémy löst sich das körnige, antimonsaure Kali schwer in kaltem Wasser; derselbe kann mithin nur verdünnte Lösungen für die Reactionen auf Natrium angewandt haben; verdünnte Lösungen des gummiartigen Salzes liefern aber, wenn auch nicht augenblicklich, so doch sehr bald einen sofort krystallinischen Niederschlag.

Die Existenz des zerfliesslichen, antimonsauren Kalis ($K_4Sb_2O_7$) scheint uns vorläufig sehr unwahrscheinlich zu sein und dürfte die von Frémy wahrgenommene Zerfliesslichkeit wohl nur von der Anwesenheit des kohlensauren Kali herrühren.

2. Saures antimonsaures Kali.

Wie schon sub 1 erwähnt, entsteht beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des gummiartigen Salzes ein weisser Niederschlag, dessen Zusammensetzung, abgesehen vom Wassergehalt, wir übereinstimmend mit Heffter zu $2K_2O\ 3Sb_2O_5$ ermittelt haben. Die Analyse des Salzes, nach der Rose'schen Methode, ergab folgende Zahlen:

K_2O	13.21 pCt.
Sb_2O_5	67.03 »
H_2O	19.76 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von Kali zur Antimonsäure ist 1 : 1.496, also fast genau 2 : 3. Jedenfalls wird hierdurch in Uebereinstimmung mit Heffter widerlegt, dass das Salz, wie Berzelius, Frémy und Figuier[1]) annehmen, ein zweifach saures ist. Der Wassergehalt des an der Luft getrockneten Salzes ist durchaus nicht constant; wir fanden bei verschiedenen Proben, nachdem das Salz circa 1 Woche an der Luft gelegen hatte, 19.50, 19.76, 20.85, 22.52 und 24.09 pCt.

Bei 100° getrocknet enthält das Salz noch 9.80 pCt. Wasser und hat dann die Zusammensetzung

$$2K_2O, 3Sb_2O_5 + 7H_2O$$

(theoretisch verlangt diese Formel 9.89 pCt. Wasser).

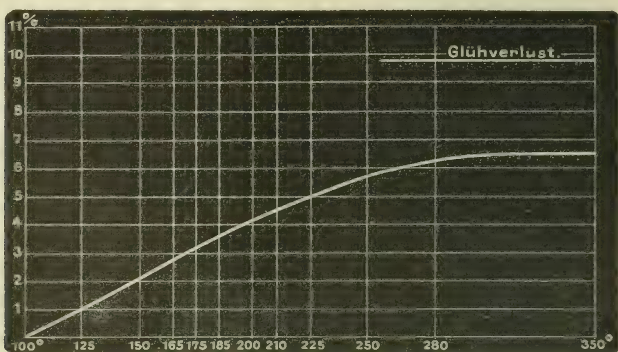
Das bei 100° getrocknete Salz zeigte bei weiterem Trocknen folgende Gewichtsabnahmen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 30, 238.

bei 125°	1.02 pCt.
» 150	2.13 »
» 165	2.63 »
» 175	3.18 »
» 185	3.57 »
» 200	4.00 »
» 210	4.55 »
» 225	4.81 »
» 250	5.46 »
» 280	6.30 »
» 350	6.47 »
Glühverlust	9.80 »

Die folgende Curve giebt eine graphische Darstellung dieser Resultate.



Das bei 200° getrocknete Salz enthält noch 6.05 pCt. Wasser; der Formel $2\,K_2O,\ 3\,Sb_2O_5 + 4\,H_2O$ entspricht 5.90 pCt. Bei etwa 245° besitzt der Trockenrückstand die Zusammensetzung $2\,K_2O,\ 3\,Sb_2O_5 + 3\,H_2O$.

Bei 350° enthält das Salz noch 3.56 pCt., oder etwas über 2 Moleküle Wasser (für $2\,K_2O,\ 3\,Sb_2O_5 + 2\,H_2O$ berechnen sich 3.04 pCt. Wasser).

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich. Erhitzt man aber dasselbe mit Wasser längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren aus schwer schmelzbarem Glase auf circa 180°, so geht eine nicht unbeträchtliche Menge von antimonsaurem Kali in Lösung; es scheint demnach eine Zersetzung des sauren Salzes stattzufinden. Die filtrirte, neutral reagirende Lösung giebt mit Natriumsalzen sofort schön krystallinische Niederschläge.

3. Antimonsaures Natron.

Die zur Analyse verwandten Natriumsalze wurden in den meisten Fällen durch Umsetzung von antimonsaurem Kali mit Natriumacetat dargestellt. Ausserdem kann man dieses Salz auch noch auf andere Weise erhalten, z. B. durch Kochen von Antimonpentasulfid mit Natronlauge oder, wie wir gefunden haben, durch Behandeln der Lösungen von Antimonoxydverbindungen (Brechweinstein, Antimontrichlorid u.s.w.) resp. Antimonoxyd in heisser Natronlauge mit Oxydationsmitteln (Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid, Wasserstoffsuperoxyd; Kaliumpermanganat liefert ein durch Mangansuperhydroxyd verunreinigtes Salz).

Es zeigte sich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Natriumsalze einen anderen Wassergehalt besitzen, als die bei Siedhitze dargestellten, und zwar entsprechen die ersteren der Zusammensetzung $Na_2O, Sb_2O_5 + 7H_2O$, die letzteren derjenigen von $Na_2O, Sb_2O_5 + 6H_2O$.

Analyse der aus kalten Lösungen hergestellten Salze:

	Berechnet für $Na_2Sb_2O_6 + 7H_2O$	Gefunden I.[1])	II.	III.
Na_2O	12.23	12.16	12.61	12.30 pCt.
Sb_2O_5	62.96	63.07	62.97	63.38 »
H_2O	24.81	24.97	24.42	24.32 »
	100.00	100.20	100.00	100.00 pCt.

Analyse des aus siedender Lösung gefällten Salzes (IV):

	Berechnet für $Na_2Sb_2O_6 + 6H_2O$	Gefunden IV.
Na_2O	12.67	12.46 pCt.
Sb_2O_5	65.26	65.26 »
H_2O	22.07	22.28 »
	100.00	100.00 pCt.

Häufig erhält man Salze, welche in Bezug auf den Wassergehalt zwischen den beiden eben beschriebenen liegen, z. B. wurde bei zwei Salzen gefunden:

Na_2O	12.43	12.66 pCt.
Sb_2O_5	64.75	64.64 »
H_2O	22.82	22.70 »
	100.00	100.00 pCt.

[1]) Bei der Darstellung des Salzes I diente ein von E. Schering bezogenes antimonsaures Kali als Ausgangsproduct; die Bestimmung der Antimonsäure erfolgte dabei auf nassem Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die übrigen Salze wurden sämmtlich nach der Rose'schen Methode analysirt.

Hierher gehören auch die von Frémy und Heffter untersuchten Salze, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Frémy	Heffter			
Na_2O	12.0	12.77	12.73	12.59	12.51 pCt.
Sb_2O_5	64.3	63.20	63.73	63.81	63.61 »
H_2O	23.7	23.71	23.54	23.60	23.88 »
	100.00	99.68	100.00	100.00	100.00 pCt.

Die lufttrockenen Salze verloren durch Erhitzen auf 100⁰ 0—0.6 pCt. Wasser. Die bei 100⁰ getrockneten Salze I und IV verloren durch weiteres Trocknen

	I.	IV.	
bei 125⁰	1.11	0.00 pCt.	Wasser.
» 150	4.96	0.39 »	»
» 165	8.42	0.87 »	»
» 175	11.82	2.66 »	»
» 185	15.28	9.13 »	»
» 200	17.94	16.29 »	»
» 210	18.71	16.72 »	»
» 225	19.01	17.20 »	»
» 250	19.76	17.70 »	»
» 280	20.09	17.95 »	»
» 350	20.64	18.69 »	»
Glühverlust[1])	24.30	22.39 »	»

Die Ergebnisse dieser Trockenversuche werden durch die nachstehenden beiden Curven graphisch dargestellt und zwar gilt die punktirte Curve für das Salz I, die ausgezogene für das Salz IV.

Bei der Temperatur von 350⁰ enthalten die Salze I und IV noch genau ein Molekül Wasser, denn für die Formel $Na_2Sb_2O_6 + H_2O$ berechnen sich 4.50 pCt. Wasser und I enthält 4.62, II 4.54 pCt. Wasser.

Frémy giebt an, dass schon dem bei 180—200⁰ getrockneten Salze diese Zusammensetzung zukomme; dies ist nun nach unserer Untersuchung aber nicht der Fall.

Man kann also mit Sicherheit annehmen, dass bei den Natriumsalzen 1 Molekül Wasser chemisch gebunden ist, worauf auch der Verlauf der Curven hindeutet. Die Salze wären mithin von der Pyroantimonsäure ($H_4Sb_2O_7$) abzuleiten.

---

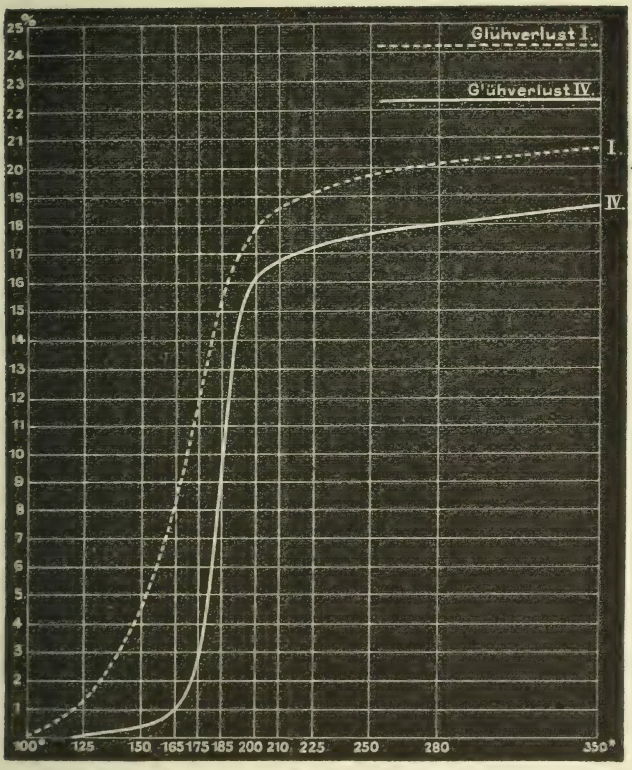
[1]) Das Salz I verlor durch Trocknen bis 100⁰ 0.58 pCt. Wasser.

Dem Salz I kommt daher im lufttrockenen Zustande die Formel

$$Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O,$$

dem Salz IV die Formel

$$Na_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O \text{ zu.}$$

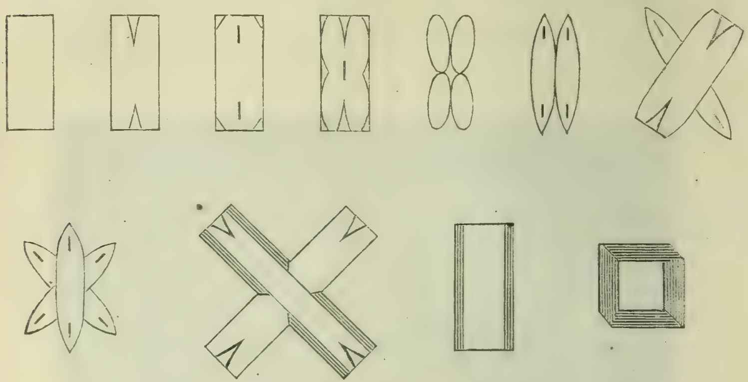


[Wenn man auch schon früher das Natriumsalz als ein saures, pyroantimonsaures auffasste, so hatte man doch noch keinen genügenden Anhalt für diese Annahme.]

Heffter giebt an, dass das geglühte, antimonsaure Natrium, wie das Kalisalz, beim Befeuchten mit Salzsäure beträchtliche Mengen von Kohlensäure entwickelt; bei den von uns untersuchten Natriumsalzen konnten wir nur Spuren von Kohlensäure wahrnehmen.

Vorbehaltlich einer späteren genauen krystallographischen Beschreibung geben wir im Folgenden einige der für dieses Salz beson-

ders charakteristischen Krystallformen in skizzenhafter Andeutung, wie sie sich unter dem Mikroskop beobachten liessen.



Bei unseren weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand gedenken wir uns mit der Untersuchung des körnigen, antimonsauren Kalis und anderer antimonsaurer Salze eingehend zu beschäftigen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

472. G. v. Knorre: Zur Kenntniss der Parawolframate.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei den zahlreichen Salzen der Wolframsäure lassen sich je nach dem Verhältniss zwischen Base und Säure folgende drei Hauptgruppen unterscheiden:

1. $\overset{I}{R}_2O, WO_3 + x\,aq$ (normale Wolframate),

2. $3\,\overset{I}{R}_2O, 7\,WO_3 + x\,aq$
   oder
   $5\,\overset{I}{R}_2O, 12\,WO_3 + x\,aq$ } (Laurent's sogen. Parawolframate)
   und

3. $\overset{I}{R}_2O, 4\,WO_3 + x\,aq$ (Metawolframate).

Unter den Parawolframaten lässt sich das Natriumsalz am leichtesten rein erhalten, indem man zur concentrirten, siedenden

Lösung des käuflich zu beziehenden normalen Natriumwolframats ($Na_2WO_4 + 2H_2O$) allmälig unter Umrühren Salzsäure fügt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch auf Lackmuspapier reagirt und das nach einigen Tagen ausgeschiedene Salz einmal umkrystallisirt.

Die Eigenschaften und das Verhalten des Natriumparawolframats sind bereits mehrfach untersucht worden[1]), jedoch sind noch einige Punkte der Aufklärung bedürftig, wie z. B. das Verhalten des Salzes in wässeriger Lösung u. s. w.

Eine in der Kälte frisch bereitete Lösung des Salzes reagirt neutral, denn setzt man einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu, so genügt die geringste Menge von Alkali, um Röthung hervorzurufen. Setzt man ferner zur Lösung einen gegen schwache Säuren unempfindlichen Indicator (z. B. Methylorange, Tropäolin), so genügen geringe Mengen von Salzsäure, um Röthung (als Anzeichen für saure Reaction) hervorzubringen. Auf Lackmus- und Rosolsäurelösung reagirt die frisch bereitete Lösung ebenfalls neutral; bei der Rosolsäure ensteht zwar eine Rothfärbung, aber dieselbe verschwindet auf Zusatz der geringsten Menge von Salzsäure.

Ganz anders verhält sich die einige Zeit bis zum Sieden erhitzte und darauf wieder abgekühlte Lösung; dieselbe reagirt nämlich stark sauer auf Phenolphtaleïn (es sind beträchtliche Mengen von Alkali erforderlich, um Rothfärbung hervorrufen) und stark alkalisch auf Tropäolin (eine beträchtliche Menge von Salzsäure ist zur Neutralisation erforderlich). Eine in der Kälte bereitete Lösung von 57.9 g $Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$ pro Liter zeigte neutrale Reaction; nach 4 bis 5stündigem Stehen waren aber im Mittel 8.5 ccm einer stark verdünnten Natronlauge (enthaltend 2 g Natronhydrat pro Liter) erforderlich, um in 25 ccm der Lösung nach dem Zusatz von Phenolphtaleïn Röthung zu bewirken; als 25 ccm nach dem Verdünnen mit Wasser 6 Minuten lang in einer Platinschale gekocht wurden, waren nach einstündigem Stehen der Schale bei Zimmertemperatur 58.8 ccm der obigen Natronlauge erforderlich, um alkalische Reaction hervorzurufen. Von ähnlichen Versuchen wurden eine ganze Anzahl gemacht und zwar mussten stets beträchtliche Mengen von Natronlauge zur Neutralisation hinzugesetzt werden; dabei wurde bemerkt, dass, wenn man die geröthete Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, dieselbe wieder farblos wird und man von Neuem Natronlauge hinzufliessen lassen muss, um Röthung zu bewirken. Nachdem die Lösung des Natriumparawolframats längere Zeit (2 Wochen) bei Zimmertemperatur gestanden, hatte das darin gelöste Salz ebenfalls eine weitgehende Zersetzung erlitten; 25 ccm

[1]) Vergl. Lotz, Ann. Chem. Pharm. Bd. 91; Scheibler, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 83, 278; Marignac, Ann. Chim. Phys. [3], Bd. 69, 42; v. Knorre, Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 71—77 etc.

der Flüssigkeit erforderten jetzt zur Neutralisation 55.9 ccm Natronlauge. Nach dem Erhitzen bis zum Sieden mussten noch 49.9 ccm der Natronlauge hinzugefügt werden, um ein Stehenbleiben der rothen Färbung zu bewirken. Die Rothfärbung verschwindet offenbar dann nicht mehr, wenn das Parawolframat vollkommen in das normale Wolframat übergeführt ist, denn 25 ccm der Lösung enthielten 1.4475 g $N_6W_7O_{24} + 16H_2O$ und die beim letzten Versuch im Ganzen zugesetzte Natronlauge (105.8 ccm) enthielt 0.2116 g Natronhydrat; es sind mithin 14.6 pCt. Natronhydrat vom Gewicht des Parawolframats verbraucht worden; das entspricht ungefähr der Ueberführung von $Na_6W_7O_{24} + 16$ aq in Na_2WO_4, wofür sich 15.2 pCt. Natronhydrat berechnen.

Die oben erwähnte auffallende Erscheinung, dass die Lösung des Natriumparawolframats nach dem Aufkochen sauer auf Phenolphtaleïn, alkalisch auf Tropäolin wirkt, lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Salz durch Sieden der Lösung in normales Natriumwolframat und in Natriummetawolframat zerfällt, also dieselben Zersetzungsproducte liefert, wie dies beim Schmelzen der Fall ist[1]).

Die Zersetzung müsste dann nach der Gleichung:

$$3\,Na_6W_7O_{24} = 4\,Na_2W_4O_{13} + 5\,Na_2WO_4$$

oder bei Annahme des Verhältnisses von Base zur Säure wie 5 : 12 nach der Gleichung:

$$3\,Na_{10}W_{12}O_{41} = 7\,Na_2W_4O_{13} + 8\,Na_2WO_4$$

verlaufen.

Normales Natriumwolframat wirkt auf Tropäolin stark alkalisch; fügt man zu einer siedenden Lösung des Salzes Salzsäure, so tritt erst dann Röthung ein, wenn dasselbe durch Einwirkung der Säure vollkommen in Metawolframat übergegangen ist.

Aehnlich verhält sich auch eine zum Sieden erhitzte Lösung von Natriumparawolframat; lässt man Salzsäure zu der mit Tropäolin versetzten Flüssigkeit hinzufliessen, so tritt erst dann Rothfärbung ein, wenn sämmtliche Wolframsäure in Metawolframsäure übergeführt ist.

Die Ueberführung lässt sich durch die Gleichung:

$$4\,Na_6W_7O_{24} + 10\,HCl = 7\,Na_2W_4O_{13} + 10\,NaCl + 5\,H_2O$$

ausdrücken; theoretisch sind zu dieser Ueberführung 4.35 pCt. Salzsäure vom Gewicht des angewendeten Salzes ($Na_6W_7O_{24} + 16$ aq) erforderlich. 2.6828 g des Salzes wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, Tropäolin hinzugefügt und mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure titrit. Verbraucht wurden 29.8 ccm oder 0.1087 g Salzsäure entsprechend 4.05 pCt. (statt 4.35 pCt.). Bei

[1]) Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 72—76.

einem zweiten. ebenso ausgeführten Versuche erforderten 2.6712 g Natriumparawolframat 33.3 ccm oder 0.1215 g resp. 4.55 pCt. Salzsäure.

Versetzt man eine kalte Lösung von Natriummetawolframat mit Phenolphtaleïnlösung, so bleibt die Flüssigkeit farblos; setzt man aber einige Tropfen Natronlauge hinzu, so entsteht eine Rothfärbung, welche indessen bald verschwindet. Setzt man auf's Neue Natronlauge hinzu, so entsteht wieder eine allmälig verschwindende Rothfärbung; auf diese Weise kann man nach und nach ziemlich viel Natronlauge hinzufügen, ehe die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagirt.

In der Siedehitze kann man sofort viel Natronlauge hinzusetzen, ohne dass Rothfärbung eintritt; es geht dann offenbar die Ueberführung des Metawolframats in normales Natriumwolframat sehr rasch von statten. — Ist die Annahme richtig, dass das Parawolframat in normales Natriumwolframat und in Natriummetawolframat zerfällt, so muss sich auch, umgekehrt von diesen Zersetzungsproducten ausgehend, wieder Natriumparawolframat herstellen lassen, denn aus den durch längeres Stehen oder durch Kochen zersetzten Lösungen dieses Salzes scheiden sich beim Einengen der Flüssigkeit wieder Krystalle von der Zusammensammensetzung $Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$ aus.

Gestützt auf diese Ueberlegung wurde folgender Versuch ausgeführt: 5.8 g metawolframsaures Natrium ($Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$) wurden mit 2 g normalem Natriumwolframat ($Na_2WO_4 + 2H_2O$) in Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zu etwa 20 ccm eingedampft. Nach einigen Tagen hatten sich schön ausgebildete Krystalle abgeschieden, welche dem Aeussern nach nicht von dem Natriumparawolframat zu unterscheiden waren; die Identität wurde auch durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet für $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28aq$	Berechnet für $Na_6W_7O_{24} + 16aq$	Gefunden
Na_2O	8.61	8.87	8.70 pCt.
WO_3	77.38	77.41	77.58 »
H_2O	14.01	13.72	13.81 »
	100.00	100.00	100.09 pCt.

Durch diese Versuche ist wohl die Zersetzung des Natriumparawolframats durch Sieden oder längeres Stehen der Lösung in normales Natriumwolframat und Natriummetawolframat ziemlich sicher erwiesen. Es lässt sich dann auch erklären, warum die durch sehr langes Kochen gesättigte Lösung von Natriumparawolframat nach dem Auskrystallisiren eines Theils des Salzes auf 1 Theil vom Salz nach

1	2	12	72 Tagen
0.68	0.91	2.59	6.88 Theile Wasser

enthält (Marignac), während sich bei gewöhnlicher Temperatur das

Salz in etwa 12 Theilen Wasser löst. In der Lösung sind offenbar noch die weit leichter löslichen Zersetzungsproducte enthalten, welche sich nur sehr allmälig beim Verdunsten der Lösung wieder zu Natriumparawolframat verbinden.

Augenblicklich bin ich mit einer eingehenden Untersuchung der Doppelsalze der Wolframsäure beschäftigt, um definitiv darüber entscheiden zu können, ob in den Parawolframaten das Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 oder wie 5 : 12 das richtigere ist[1]).

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

473. S. Levy: Zur Constitution der Chloranilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vor etwa zwei Jahren der Gesellschaft gemachten vorläufigen Mittheilung »Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons«[2]) habe ich hervorgehoben, dass das Verhalten vierfach substituirter, gleichzeitig Chlor und Brom enthaltender Chinone gegen ätzende Alkalien sich werde in Anwendung bringen lassen zur Feststellung der der Chloranilsäure zukommenden Constitution.

Ausgehend vom Faust'schen *m*-Dichlorchinon, konnte ich dasselbe mittelst Brom in ein der Constitution nach völlig bekanntes Dichlordibromchinon (*m*-Dichlor-*m*-dibromchinon) überführen, aus welchem sich beim Behandeln mit Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure die von Krause[3]) zuerst erhaltene und von ihm ausführlich untersuchte Chlorbromanilsäure abscheiden liess.

Entscheidend für die Frage nach der Constitution der Chloranilsäure musste nun der auf gleiche Weise mit dem *p*-Dichlorchinon angestellte Versuch sein; erwies sich nämlich die aus dieser Verbindung erhaltene Anilsäure als identisch mit der aus *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon abgeschiedenen, — und der Versuch hat in diesem Sinne entschieden — so war sowohl für die Monochlormonobromanilsäure als

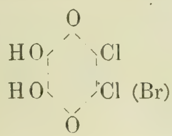
---

[1]) Vergl. Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 72—76.

[2]) Diese Berichte XVI, 1444.

[3]) Diese Berichte XII, 56.

auch für die Chloranilsäure die Stellung der Hydroxylgruppen bewiesen, die demnach gemäss folgender Formel:



zu einander und zu den Chinonsauerstoffatomen in der Orthostellung stehen; eine Auffassung, die auch vor Kurzem R. Nietzki und Th. Benckiser[1]) in ihrer schönen Arbeit »Ueber die Synthese von Benzolderivaten aus Kohlenoxyd und Kalium« wahrscheinlich gemacht haben.

Vollkommen unabhängig von mir hat Hr. Th. Benckiser auf Veranlassung von R. Nietzki die Constitution der Chloranilsäure auch auf dem oben bezeichneten Wege aufzuklären versucht; wie Hr. Nietzki mir brieflich mittheilt, hat Hr. Benckiser meine nachstehend beschriebenen Beobachtungen durch Vergleich seiner von ihm dargestellten Präparate mit den von mir erhaltenen bestätigen können.

Das zu nachfolgenden Versuchen benutzte *p*-Dichlorchinon wurde theils nach den von G. Schultz und mir[2]) gemachten Angaben durch Oxydation von Amidoparadichlorbenzol mittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure gewonnen, theils geschah seine Bereitung aus Chinon durch successive Behandlung desselben mit Salzsäure und darauf folgende Oxydation der entstandenen Hydroverbindung. Das nach beiden Darstellungsmethoden erhaltene *p*-Dichlorchinon bildete die bekannten spiessförmigen Krystalle von goldgelber Farbe, die constant bei 159^0 schmolzen.

$$p\text{-Dichlor-}p\text{-dibromchinon, } C_6 \begin{cases} (1)\ O \\ (4)\ O \\ (2)\ Cl \\ (5)\ Cl \\ (3)\ Br \\ (6)\ Br \end{cases}$$

p-Dichlorchinon (5 g) wurde in Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Brom (10 g), welche ebenfalls in Eisessig gelöst waren, hinzugegeben. Anfangs blieb die Flüssigkeit klar, aber schon nach kurzem Kochen am Rückflusskühler war die rothbraun gefärbte Flüssigkeit von gelben, goldglänzenden Blättchen durchsetzt, deren Bildung noch beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Aus der gut abgekühlten Mutterlauge der Eisessiglösung krystallisirt nach und

[1]) Diese Berichte XVIII, 1838.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 210, 152.

nach noch etwas derselben Verbindung aus. Sie wurde abfiltrirt, mit Eisessig und Alkohol gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel sie sich beim langsamen Verdunsten in besonders gut ausgebildeten Krystallen von rothbrauner Farbe abscheidet. In Wasser ist sie unlöslich und wird ebenso wie die entsprechende Meta-Verbindung von Aether und siedendem Alkohol nur sehr schwer aufgenommen.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6Cl_2Br_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	21.49	21.43	21.36	—	pCt.
H	—	0.62	0.29	—	»
Cl	21.19	—	—	21.01	»
Br	47.75	—	—	47.48	»

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.446:1:2.850.$$
$$\beta = 77^0\ 30'.$$

Beobachtete Formen: 0 P, ∞P∞, + 2 P∞, + P.

Die goldbraunen Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen von 0 P oder prismatisch und in der Richtung der Orthodiagonale verlängert.

Spaltbarkeit parallel 0 P vollkommen.

Ein Vergleich der Krystallelemente des *p*-Dichlor-*p*-dibromchinons mit denen des *m*-Dichlor-*m*-dibromchinons

$$\begin{pmatrix} a:b:c = 1.445:1:3.0286 \\ \beta = 74^0\ 31' \end{pmatrix}$$

lehrt, dass die Para- und Metaverbindung nicht isomorph sind, dass aber das Verhältniss von a : b bei den beiden dasselbe geblieben, während nur die c-Achse verändert ist. Die beiden Verbindungen zeigen also ausgesprochene morphotropische Beziehungen. Diese und die nachfolgende Krystallmessung verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Lirch, der dieselben im mineralogischen Institut des Prof. Bücking ausgeführt hat. Seiner detaillirten Beschreibung der Krystalle habe ich das Erwähnte entnommen.

p-Dichlor-*p*-dibromhydrochinon, $C_6\left\{\begin{array}{l}(1)\ OH\\(4)\ OH\\(2)\ Cl\\(5)\ Cl\\(3)\ Br\\(6)\ Br\end{array}\right.$

Wird fein gepulvertes *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon mit Zinnchlorür, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, so geht es quantitativ in die entsprechende Hydro-

verbindung über, die nach dem Auswaschen mit Wasser noch eine mattgelbe Farbe zeigt, durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol aber fast farblos erhalten werden kann. Die Farbe und Ausbildung der Krystalle sind ganz so wie beim *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinon [1]), von dem sie dem Ansehen nach kaum zu unterscheiden sind. Sie schmelzen constant bei 230° zu einer röthlichbraun gefärbten Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwickelung zersetzt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab beim Verbrennen im Sauerstoffstrom Zahlen, die zur Formel $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$ passen.

Ber. für $C_6Cl_2Br_2O_2H_2$		Gefunden
C	21.36	20.93 pCt.
H	0.59	0.94 »

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.971 : 1 : 2.723.$$
$$\beta = 77^0\ 24'$$

Beobachtete Formen: 0 P, ∞P∞, — P.

Die farblosen bis schwach braun gefärbten Krystalle sind prismatisch und in der Richtung der Orthodiagonale verlängert.

Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen.

Vergleicht man die Krystallelemente des *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinons ($a : b : c = 2.9760 : 1 : 2.7813$, $\beta = 77^0\ 22'$) mit denen des *p*-Dichlor-*p*-Dibromhydrochinons, so ergiebt sich, dass diese Verbindungen vollkommen isomorph sind; also ist hier ein anderes Verhalten constatirt als bei den entsprechenden Oxydationsproducten.

Zur näheren Charakterisirung der beiden, in ihrem ganzen Verhalten so ähnlichen Dichlordibromhydrochinone schien es gerathen, die entsprechenden Acetylverbindungen darzustellen; dieselben entstehen beim Kochen der Hydrochinone mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler und lassen sich nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig, in welchen Lösungsmitteln sie ziemlich schwer löslich sind, leicht reinigen. Aus Eisessig krystallisirt, stellen sie feine, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, während sie sich aus Benzol in etwas derberen, völlig farblosen Kryställchen abscheiden. Der Schmelzpunkt des Diacetyl-*p*-dichlor-*p*-Dibromhydrochinons liegt bei 265°, der des *m*-Dichlor-*m*-Dibromdiacetylhydrochinons bei 269—270°.

---

[1]) Gelegentlich einer kurzen Beschreibung des *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinons habe ich irrthümlicher Weise angegeben, dass dasselbe ebenso wie sein Oxydationsproduct mit den von Krause durch Bromiren von in Eisessig gelöstem Chinondichlordiimid erhaltenen Verbindungen identisch seien. Diese Angabe bezieht sich auf das *p*-Dichlor-*p*-dibromhydrochinon. Der Schmelzpunkt des *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinons liegt bei 233°.

Berechnet für $C_6Cl_2Br_2O_2<^{OCH_3CO}_{OCH_3CO}$	Gefunden I. p.	II. m.	
C 26.49	26.22	26.09	pCt.
H 1.32	1.53	1.58	»

Chlorbromanilsäure, $C_6\begin{cases}(1)\ O\\(4)\ O\\(2)\ OH\\(3)\ OH\\(5)\ Cl\\(6)\ Br\end{cases}$

p-Dichlor-*p*-dibromchinon lässt sich leicht in die zugehörige Anilsäure verwandeln, wenn man hierbei die von Stenhouse[1]) etwas modificirte Graebe'sche[2]) Vorschrift zur Darstellung der Chloranilsäure befolgt, nach welcher auf 5 Theile mit Alkohol befeuchtetem *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon 6 Theile Kalihydrat kommen, die in 150 Theilen Wasser gelöst sind. Nach einmaligem Aufkochen ist die Umwandlung vor sich gegangen; aus dem durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Kaliumsalz (prächtige, zolllange, prismatisch ausgebildete Nadeln von dunkelrother Farbe) scheidet sich bei Zusatz von verdünnter Salzsäure die Säure, roth gefärbt, krystallinisch ab; sie erwies sich bei näherer Untersuchung als chlor- und bromhaltig. Wie es Krause angiebt, zeigt sie aus Wasser umkrystallisirt je nach der Concentration der Lösung ein verschiedenes Aussehen; beim Erkalten verdünnter Lösungen setzen sich hellrothe, glimmerartige Blättchen ab, concentrirte Lösungen geben dunkelrothe Schüppchen. Auch im Uebrigen stimmen die Eigenschaften der aus *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon erhaltenen Chlorbromanilsäure mit denen der aus *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon dargestellten Verbindung vollständig überein, so dass über die Identität der beiden Substanzen kein Zweifel herrschen kann.

Die bei 125° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_6ClBrO_4H_2$ übereinstimmen.

	Berechnet für $C_6ClBrO_2(OH)_2$	Gefunden I.	II.	
C	28.40	28.26	—	pCt.
H	0.79	0.89	—	»
Cl	14.00	—	14.23	»
Br	31.56	—	31.12	»

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 14.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, 32.

Kaliumsalz der Chlorbromanilsäure.

Berechnet für $C_6ClBrO_2(OK)_2 + 2H_2O$		Gefunden I.	II.
H_2O	9.84	9.80	9.82 pCt.
K	21.42	21.21	21.25 »

Ich betrachte es als meine nächste Aufgabe, das dritte mögliche Dichlorchinon darzustellen und das Verhalten seines Bromderivats gegen Kalilauge zu studiren.

---

474. E. Buchner und Th. Curtius: Synthese von Ketonsäureäthern aus Aldehyden und Diazoessigäther.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor mehr als einem Jahr hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht [1]), dass durch Erhitzen von Diazoessigäther mit Bittermandelöl und Behandeln des Productes mit wässrigem Alkali geringe Mengen einer krystallisirten Säure entstehen, welche den Schmelzpunkt und den charakteristischen Geruch der Phenylessigsäure besitzt. Da aber inzwischen durch nähere Untersuchungen über die Eigenschaften der Diazoessigsäure und ihr Verhalten zu anderen Körpern die Annahme immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewann, dass die überhaupt unerklärliche Bildung von Phenylessigsäure hierbei nur einer secundären Reaction zugeschrieben werden könne, haben wir gemeinschaftlich die Einwirkung von Aldehyden auf Diazoessigäther einer erneuten Untersuchung unterzogen und in der That die vorgefasste Ansicht bestätigt gefunden, dass auch in diesem Falle die Reaction dem schon früher erkannten Verhalten der Diazoessigsäure vollkommen analog verläuft.

Wie nämlich durch Einwirkung von Wasser, Alkoholen, organischen Säuren auf Diazoessigäther Glycolsäuren [2]) entstehen, bilden sich bei der Einwirkung der Aldehyde Ketonsäuren.

[1]) Diese Berichte XVII, 956.

[2]) Diese Berichte XVII, 954.

Folgende Gleichungen lassen die Analogie dieser Vorgänge deutlich erkennen:

$$CHN_2COOH + HO.H = HO.CH_2COOH + N_2$$

Diazoessigsäure — Glycolsäure

$$CHN_2COOH + C_2H_5O.H = C_2H_5O.CH_2COOH + N_2$$

Aethylglycolsäure

$$CHN_2COOH + C_6H_5COO.H = C_6H_5COO.CH_2COOH + N_2$$

Benzoylglycolsäure

$$CHN_2COOH + C_6H_5CO.H = C_6H_5CO.CH_2COOH + N_2$$

Benzoylessigsäure

Im Sinne der letzten Gleichung wirken alle Aldehyde, welche bis jetzt untersucht wurden, auf Diazoessigäther ein. Einer leichten und ergiebigen Darstellung von Ketonsäuren auf diesem Wege treten aber zwei Umstände hinderlich entgegen, indem einmal nur diejenigen Aldehyde, deren Siedepunkt nicht zu weit unterhalb desjenigen des Diazoessigäthers liegt, leicht mit letzterem in Reaction treten, dann aber indem meistens, und zwar in erster Linie, sobald die Einwirkung sich bei höherer Temperatur vollzieht, zwei Moleküle des entstandenen Ketonsäureäthers sich mit einem weiteren Molekül Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zu complicirteren Körpern vereinigen, welche sich häufig nur schwierig isoliren lassen.

Zur Aufklärung dieser Reactionen erschien das Studium der Einwirkung von Bittermandelöl auf Diazoessigäther besonders geeignet.

Lässt man genannte Körper bei Gegenwart eines indifferenten[1]) Mediums (Toluol eignet sich hierzu am besten) (I.) auf einander einwirken, so entsteht Benzoylessigäther; erhitzt man dieselben aber unmittelbar zusammen (II.), so geht die Reaction in dem oben angegebenen Sinne weiter, und es bildet sich Benzal-di-Benzoylessigäther.

$$\text{I.}\quad C_6H_5COH + CHN_2COOH = C_6H_5CO.CH_2COOH + N_2$$

$$\text{II.}\quad 2\,C_6H_5CO.CH_2COOH + C_6H_5COH$$

$$= \begin{matrix} & COOH & \\ & | & \\ C_6H_5CO.&CH\diagdown & \\ & & \rangle CHC_6H_5 + H_2O \\ C_6H_5CO.&CH\diagup & \\ & | & \\ & COOH & \end{matrix}$$

Benzal-di-Benzoylessigsäure.

---

[1]) Nur annähernd indifferent. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden von Diazoessigäther ebenfalls angegriffen. Vergl. hierüber die folgende vorläufige Mittheilung.

Darstellung von Benzoylessigäther aus Benzaldehyd und Diazoessigäther.

Gleiche Moleküle Benzaldehyd und Diazoessigäther werden, mit demselben Volumen Toluol vermischt, in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen Kölbchen so lange am Rückflusskühler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht.

Zur Reindarstellung des Benzoylessigäthers entfernt man zunächst nicht angegriffenes Bittermandelöl durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Alkalisulfit. Das Product besteht nun wesentlich aus Benzoylessigäther; es zeigt die Eisenchloridreaction sehr intensiv; daneben ist aber stets etwas Azinbernsteinsäureäther[1]) und eine geringe Spur eines Aethers vorhanden, welcher der Gegenwart von Toluol[2]) seine Entstehung verdankt. Zur weiteren Reinigung verfährt man nach Perkin's Vorschrift[3]), indem man das Product mit eiskalter Natronlauge und etwas Thierkohle schüttelt und dem angesäuerten Filtrat mittelst Aether Benzoylessigäther und Benzoylessigsäure entzieht. Letztere entsteht, selbst wenn die Operationen bei 0^0 vorgenommen werden, in reichlicher Menge und wird durch Trocknen der ätherischen Lösung über Kaliumcarbonat entfernt. Man verliert durch diese Reinigungsmethode mindestens drei viertel der Substanz. Es ist uns aber nicht gelungen einen anderen Weg zu finden, um Benzoylessigäther unter geringeren Verlusten vollständig rein darzustellen. Man kann denselben allerdings in Form seines Natriumsalzes aus der mit Alkalisulfit gereinigten ätherischen Lösung direct ausfällen,

	Berechnet für $C_6H_5CO . CHNaCO_2C_2H_5$	Gefunden
Na	10.75	10.10 pCt.

löst man das Natriumsalz aber in Eiswasser auf und extrahirt die Lösung nach dem Ansäuren mit Aether, so findet man, dass der Benzoylessigäther grössentheils verseift worden ist.

Der nach Perkin's Vorschrift gereinigte Aether ergab nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure genau die Zusammensetzung des Benzoylessigsäureäthyläthers:

	Berechnet für $C_6H_5CO . CH_2CO_2C_2H_5$	Gefunden I.	II.
C	68.75	68.82	68.66 pCt.
H	6.25	6.20	6.36 »

Der gefundenen Zusammensetzung entspricht das Verhalten des Körpers vollkommen. Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid entsteht in

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1302.

[2]) Vergl. die vorhergehende Anmerkung.

[3]) Diese Berichte XVI, 2128.

alkoholischer Lösung eine tief violettrothe Färbung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird unter Kohlensäureabspaltung Acetophenon gebildet. Setzt man Natriumalkoholat zu der ätherischen Lösung, so fällt ein weisses, krystallinisches Salz nieder, indem ein Wasserstoffatom des Benzoylessigäthers durch Natrium vertreten wird.

Benzal-di-Benzoylessigäther,
$$\begin{array}{l} \qquad\quad COO\,.\,R \\ \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5CO\,.\,CH\diagdown \\ \qquad\qquad\quad\ \ >CHC_6H_5. \\ C_6H_5CO\,.\,CH\diagup \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad COO\,.\,R \end{array}$$

Darstellung. Zu drei Molekülen Benzaldehyd, welche in einem Kölbchen auf 160—170⁰ erhitzt werden, lässt man zwei Moleküle Diazoessigäther langsam zufliessen.

Jeder Tropfen erzeugt lebhafte Stickstoffentwicklung. Nachdem aller Diazoessigäther verbraucht ist, überlässt man das Product so lange bei 160⁰ sich selbst, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Es empfiehlt sich, nur 10 g Diazoessigäther auf einmal zu verarbeiten.

Der röthlich gefärbte, dickflüssige Inhalt des Kölbchens erstarrt in einer Kältemischung nach einigen Tagen zu einem dichten Brei von Krystallen. Letztere werden auf einer porösen Platte gut abgepresst und zwei bis dreimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die auf diesem Wege aus Diazoessigsäureäthyl- und Methyläther erhaltenen Körper besitzen hervorragendes Krystallisationsvermögen. Sie repräsentiren die Aether einer zweibasischen Säure. Die Analysen, bei welchen diese Substanzen zur vollständigen Verbrennung längere Zeit im Sauerstoffstrom erhitzt werden müssen, führten zu der Zusammensetzung $C_{25}H_{18}O_6\,.\,R_2$, woraus gefolgert werden konnte, dass sich zwei Moleküle Benzoylessigäther unter Austritt von Wasser mit einem Molekül Bittermandelöl nach der oben angegebenen Gleichung vereinigt haben. Dieser Schluss findet in der Thatsache seine Bestätigung, dass in diesen Verbindungen zwei Wasserstoffatome durch Natrium vertreten werden können, und dass durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren Benzaldehyd gebildet wird.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO_2\,.\,R \\ \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5CO\,.\,CH\diagdown \\ \qquad\qquad\quad\ \ >CHC_6H_5 \\ C_6H_5CO\,.\,CH\diagup \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad CO_2\,.\,R \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \qquad\quad CO_2\,.\,R \\ \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5CO\,CNa\diagdown \\ \qquad\qquad\quad\ \ >CHC_6H_5 \\ C_6H_5CO\,CNa\diagup \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad CO_2\,.\,R \end{array}$$

Benzal-di-Benzoylessigäther — Natrium-Benzal-di-Benzoylessigäther.

Perkin[1]) hat durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Benzoylessigäther und Bittermandelöl einen Körper erhalten, welcher durch Abspaltung von Wasser zwischen einem Molekül Benzaldehyd und einem Molekül Benzoylessigäther hervorgeht, den Benzal-Benzoylessigäther:

$$\begin{array}{l} C_6H_5COC = CHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ \quad\quad\quad CO_2C_2H_5. \end{array}$$

Diese Verbindung, welche dadurch charakterisirt ist, dass sie kein durch Natrium vertretbares Wasserstoffatom mehr enthält, scheint nicht bei der Einwirkung von Diazoessigäther auf Benzaldehyd zu entstehen, gleichviel in welchen Verhältnissen man die beiden Körper zusammen bringt. Das von uns erhaltene krystallisirte Rohproduct, welches in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften mit dem von Perkin dargestellten Benzal-Benzoylessigäther manche Aehnlichkeit besitzt, war stets vollkommen einheitlicher Natur. Benzal-Benzoylessigäther und Benzal-di-Benzoylessigäther sind dadurch sehr charakteristisch unterschieden, dass ersterer sich in englischer Schwefelsäure mit rein goldgelber Farbe auflöst, eine Farbe, welche durch Erwärmen wieder verschwindet, während Benzal-di-Benzoylessigäther bei gleicher Behandlung eine rosenrothe Färbung zeigt, welche durch Erhitzen dunkelbraun wird.

Benzal-di-Benzoylessigäther ist gegen wässrige Alkalien sehr beständig. Von Alkalialkoholaten wird er dagegen sofort in die Alkaliäthersalze übergeführt, aus welchen man nicht mehr den Aether, sondern eine Säure, höchst wahrscheinlich die Benzal-di-Benzoylessigsäure selbst, in Freiheit setzen kann. Eisenchlorid bewirkt in alkoholischer Lösung keine Farbenveränderung.

Benzal-di-Benzoylessigsäureäthyläther,

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5COCH \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > CHC_6H_5, \\ C_6H_5COCH \diagup \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\;\; CO_2C_2H_5 \end{array}$$

scheidet sich aus ätherischer oder alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten, anisotropen, tafelförmigen Krystallen aus, welche bei 103^0 schmelzen. In Wasser ist er unlöslich; schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Von Aether werden grosse Mengen mit Leichtigkeit aufgenommen.

[1]) Journ. Chem. Soc. Vol. XLVII, 240.

Ber. für $C_{29}H_{28}O_6$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	73.72	73.89	73.94 pCt.
H	5.93	6.38	6.30 »

Natrium-Benzal-di-Benzoylessigsäureäthyläther,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad \vdots \\ C_6H_5CO\,CNa\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad \rangle CHC_6H_5, \\ C_6H_5CO\,CNa\diagup \\ \qquad\qquad \vdots \\ \qquad\qquad CO_2C_2H_5 \end{array}$$

scheidet sich auf Zusatz von Natriumalkoholat zu der ätherischen Lösung des Aethyläthers erst nach einiger Zeit in nadelförmigen, farblosen Krystallen aus.

Berechnet für $C_{29}H_{26}O_6Na_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
Na	8.92	8.68	8.46 pCt.

Benzal-di-Benzoylessigsäuremethyläther,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CO_2CH_3 \\ \qquad\qquad \vdots \\ C_6H_5CO\,CH\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad \rangle CHC_6H_5, \\ C_6H_5CO\,CH\diagup \\ \qquad\qquad \vdots \\ \qquad\qquad CO_2CH_3 \end{array}$$

krystallisirt in durchsichtigen, anisotropen Prismen, welche bei 113° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denjenigen des Aethyläthers sehr ähnlich.

Ber. für $C_{27}H_{24}O_6$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	72.97	72.39	72.52	72.46 pCt.
H	5.40	6.23	5.88	6.04 »

Natrium-Benzal-di-Benzoylessigsäuremethyläther, wie das Natriumsalz des Aethyläthers dargestellt, lässt sich aus heissem Alkohol in zarten, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln umkrystallisiren.

Benzal-di-Benzoylessigsäure. Die Natriumsalze der beiden Aether lieferten durch Lösen in Eiswasser, Ansäuren und Extrahiren mit Aether dieselbe Säure, deren Analyse bis jetzt nur annähernd die Zusammensetzung der freien Benzal-di-Benzoylessigsäure ergab. Die Natriumsalze des Benzoyl- und des Benzal-di-Benzoylessigäthers zeigen also darin dasselbe Verhalten, dass man aus ihnen nicht wieder die

Aether regeneriren kann, indem dieselben durch Lösen der Natriumsalze in Wasser bereits verseift werden. Die aus den oben beschriebenen Natriumverbindungen gewonnene Säure ist in Aether und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in langen, schmalen, anisotropen Prismen, welche bei 130° schmelzen. Das Baryumsalz krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln. Das Silbersalz bildet einen dichten, weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung keinen Zweifel darüber liess, dass in einem Molekül der Säure zwei Wasserstoffatome durch einwerthige Metalle ersetzt werden können. Die Säure verbreitet wie ihre Aether beim Verbrennen Hyacinthengeruch.

Mit Untersuchungen über die Producte, welche durch Einwirkung anderer Aldehyde auf Diazoessigäther entstehen, sind wir beschäftigt.

---

475. E. Buchner und Th. Curtius: Ueber die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Vorläufige Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Academie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Einer früheren Vermuthung des einen von uns entgegen, dass Kohlenwasserstoffe sich gegen Diazoessigäther indifferent verhalten[1]), haben wir gefunden, dass Benzol, Toluol, Xylol unter Entbindung von Stickstoff mit Diazoessigäther durch anhaltendes Kochen in Reaction treten, wenn man einen hinreichenden Ueberschuss des betreffenden Kohlenwasserstoffes anwendet. Ist das letztere nicht der Fall, so wirken diese Kohlenwasserstoffe nahezu nur wie ein indifferentes Medium, indem die Diazoverbindung, wie der eine von uns früher schon mitgetheilt hat[2]), in Azinbernsteinsäureäther und Stickstoff zerfällt. Kocht man dagegen Diazoessigäther z. B. mit der 4 fachen Menge Toluol, so wird neben Azinbernsteinsäureäther eine nicht unbeträchtliche Menge (gegen 20 pCt. der angewandten Diazoverbindung) eines neuen Aethers gebildet, welcher der Vereinigung des Essigsäurerestes $(CHCOOR)^{II}$ mit dem Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt. Verhält sich vollends die Menge des Kohlenwasserstoffs zu der des Diazoäthers wie

[1]) Diese Berichte XVII, 956.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1302.

250 : 1, so bilden sich nur mehr Spuren von Azinbernsteinsäureäther, so dass man auf diese Weise den Stickstoffgehalt der Diazoverbindung ebenso annähernd wie durch Säuren bestimmen kann.

Diazoessigsäure-methyläther	Berechnet für $CHN_2CO_2CH_3$	Gefunden
Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht	28.00 pCt. N	26.99 pCt. N
Mit Xylol gekocht	28.00 » N	26.50 » N

Toluol und Diazoessigäther. 40 g Diazoessigsäureäthyläther und 160 g Toluol wurden am Rückflusskühler so lange zusammen gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich. Die Gasentwicklung dauerte 39 Stunden. Ueberschüssiges Toluol wurde abdestillirt, und mit Wasserdämpfen ein stark riechendes Oel übergetrieben, während aller Azinbernsteinsäureäther zurückblieb. Das Destillat wurde in ätherischer Lösung mit Natronlauge und Wasser geschüttelt, getrocknet und fractionirt. Die ganze Menge ging bis auf einen geringen Rückstand zwischen 235 und 245° über. Der stickstofffreie Körper verbrannte nur durch anhaltendes Glühen im Sauerstoffstrome vollkommen.

	Ber. f. $C_{11}H_{14}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.16	74.18	73.91 pCt.
H	7.86	7.77	7.78 »

Dichte (im Diphenylamindampf nach V. Meyer):

Ber. f. $C_{11}H_{14}O_2$	Gefunden
6.167	5.915

Der Körper ist also durch Vereinigung eines Moleküls Diazoessigäther mit einem Molekül Toluol unter Verlust des Stickstoffs nach der Gleichung:

$$C_7H_8 + CHN_2CO_2C_2H_5 = C_{11}H_{14}O_2 + N_2$$

entstanden.

Die Verbindung reagirt neutral; ihr Siedepunkt liegt bei 725.5 mm zwischen 238 und 239°. Durch Kochen mit Alkalien wird sie unter Abspaltung von Alkohol verseift und eine ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtige Säure gewonnen, welche bei 720 mm zwischen 268 und 275° nahezu unzersetzt überdestillirt. Dieselbe bildet ein farbloses, dickes Oel, welches bei —5° nicht krystallinisch wird, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich. Ihr Silbersalz bildet einen weissen, schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Die Constitution dieser Verbindung ist noch ganz unaufgeklärt.

o-Xylol wirkte ähnlich wie Toluol auf Diazoessigäther ein. Der angenehm riechende Aether siedet bei 725 mm zwischen 254—257°. Nach den Analysen enthält der Körper ein Methylen mehr als die aus Toluol erhaltene Verbindung.

4 g reines Benzol mit 2 g Diazoessigäther 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wirkten ebenfalls unter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Die physikalischen Eigenschaften des hierbei entstandenen Aethers und der zugehörigen Säure sind denjenigen der aus Toluol und *o*-Xylol erhaltenen Producte sehr ähnlich. Die mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigte Säure roch ähnlich wie Benzoësäure, konnte aber auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden. Bei 130° wirkte Benzol auf Diazoessigäther im geschlossenen Rohre noch nicht ein; ebenso wenig Toluol, welch' letzteres erst gegen 160° dieselbe Verbindung erzeugte, die man durch längeres Kochen im offenen Kolben, wie oben angegeben wurde, leicht erhalten kann. —

Wir sind mit der genaueren Untersuchung dieser Körper beschäftigt. —

476. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. August.)

In unsern frühern Mittheilungen haben wir gezeigt, dass die wichtigsten Chinaalkaloïde, das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und sein Isomeres, das Chinidin oder Conchinin und ferner das Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ und das isomere Cinchonidin bei gelindem Erwärmen ihrer getrockneten salzsauren Salze mit Fünffach-Chlorphosphor und mit Phosphoroxychlorid oder mit Chloroform[1]) in die 4 Chloride $C_{20}H_{23}N_2OCl$ und $C_{19}H_{21}N_2Cl$ übergehen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali lässt sich jedes dieser beiden Paare isomerer Chloride in eine und dieselbe Base überführen, das Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ beziehungsweise das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. Erwärmt man dann diese beiden letzteren Basen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) im ge-

[1]) Auch zur Darstellung des Cinchoninchlorids haben wir uns jetzt mit Vortheil des Chloroforms statt des früher angewandten Phosphoroxychlorids bedient.

schlossenen Rohr auf 180—190°, so bilden sich zwei neue Körper, das Apochinen $C_{18}H_{17}NO_2$ und das Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$, welche nur mehr ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten.

Die so entstehenden, farblosen Verbindungen lösen sich sowohl in Säuren wie in Alkalien mit gelber Farbe und werden aus letzteren Lösungen schon durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

Diese für die Phenole charakteristischen schwach sauren Eigenschaften des Apocinchens einerseits und die Oxydation desselben zu Chinchoninsäure andrerseits hatten den Einen von uns schon früher veranlasst, in der genannten Verbindung einen ausserhalb des Chinolinrestes stehenden zweiten Benzolrest anzunehmen, und wir erlauben uns jetzt, einige Thatsachen mitzutheilen, welche dieser Auffassung als weitere Stützen dienen können.

Salze und Aether des Apocinchens.

Die Salze mit Basen sowohl wie mit Säuren dissociiren bei Zusatz von viel Wasser. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz krystallisiren gut und sind in den betreffenden verdünnten Säuren schwer löslich, viel leichter in Alkohol. In Ammoniak löst sich das Apocinchen kaum. Löst man dasselbe in Alkohol, dem man vorher ein Molekül Kali zugefügt hat, und versetzt dann die Lösung des Kalisalzes mit Silbernitrat, so resultirt ein sehr voluminöser, schleimiger, grünlicher Niederschlag des Silbersalzes, welches kaum löslich ist und sich beim Erwärmen rasch schwärzt.

Die Aether des Apocinchens lassen sich leicht gewinnen nach dem zur Darstellung der Phenoläther üblichen Verfahren.

Methylapocinchen, $C_{18}H_{16}(OCH_3)N$.

20 g Apocinchen werden mit 43 ccm Methylalkohol, 4.3 g Kali (1 Mol.) und 10.8 g Jodmethyl (1 Mol.) etwa 10 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Man destillirt dann den Methylalkohol zum grössten Theil ab, zieht den rothbraunen Rückstand mit Aether aus, schüttelt die vom Jodkalium und von harzigen Producten abfiltrirte ätherische Lösung wiederholt mit Wasser und Natronlauge und lässt dieselbe schliesslich mehrere Stunden über festem Kali stehn. Es scheiden sich dabei gelbe Nadeln des Kalisalzes des Apocinchens ab. Man filtrirt die ätherische Lösung, destillirt den Aether ab und erhält aus dem syrupförmigen, rothbraunen Rückstand durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. conc. Säure mit 5 Vol. Wasser) oder mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. englische und ca. 15 Vol. Wasser) unter Zusatz von Thierkohle die gut krystallisirten, lichtgelben Salze des Methylapocinchens. Dieselben lösen sich schwer in überschüssiger Säure von obiger Concentration bei gewöhnlicher Temperatur, viel

leichter beim Kochen, ziemlich leicht in reinem Wasser, wobei sie zum Theil dissociiren.

Das chlorwasserstoffsaure Salz schmilzt unter kochender, verdünnter Salzsäure und erstarrt dann bei raschem Abkühlen zu einer paraffinartigen, gelben Masse. Eine wiederholt aus verdünnter, kochender Salzsäure umkrystallisirte Probe dieses Salzes schmolz unter vorherigem Sintern bei ca. 198°. Dieselbe enthielt im Vacuum getrocknet 10.83 pCt. Chlor und verlor beim Erhitzen auf 100° 2.32 pCt. an Gewicht (berechnet für $C_{18}H_{16}(OCH_3)N, HCl + \frac{1}{2}H_2O$ 11.00 pCt. Chlor und 2.82 pCt. Wasser).

Das aus seinen Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzte Methylapocinchen ist ein Oel, welches sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Essigäther, dagegen kaum in Wasser und ziemlich schwer in fünfzigprocentigem Alkohol löst.

Die oben beschriebene Bildung des Methyläthers verläuft durchaus nicht quantitativ, da sich das Jodmethyl zum Theil an den Stickstoff anlagert und das so entstandene Jodmethylat bei dem langen Kochen mit alkoholischem Kali braune Schmieren bildet. Aus 20 g Apocinchen wurden nur etwa 12 g lufttrocknen Sulfats erhalten.

In weit glatterer Weise bildet sich der Aethyläther.

Aethylapocinchen, $C_{18}H_{16}(OC_2H_5)N$.

Zur Darstellung desselben erwärmt man zweckmässig 20 g Apocinchen mit 6 g gepulvertem Kali, 70 ccm Alkohol und 12 g Jodäthyl einen Tag lang am Rückflusskühler und verfährt zur Gewinnung des schwefelsauren Salzes so, wie vorher beim Methyläther angegeben wurde. Die kochend filtrirte, schwefelsaure Lösung des Salzes erstarrt beim Erkalten zu einem sehr voluminösen Brei schwefelgelber, verfilzter Krystalle, welche auf dem Colirtuch gesammelt und scharf abgepresst werden. Zur Ueberführung in die Aethylapocinchensäure ist das so gewonnene Salz genügend rein. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g lufttrocknes Sulfat aus 20 g Apocinchen und diese liefern bei der Oxydation etwa 6 g roher, lufttrockner Aethylapocinchensäure.

Aus einer wiederholt umkrystallisirten Probe des schwefelsauren Salzes wurde durch Natronlauge das Aethylapocinchen als Oel abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zur Entfernung etwa noch beigemengten Apocinchens nochmals mit festem Kali getrocknet. Die filtrirte Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers einen syrupförmigen, röthlichen Rückstand, der nach einiger Zeit, namentlich beim Kratzen mit einem Glasstabe, krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde mit heissem, verdünnten Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gekocht; beim Erkalten trübte sich die Lösung zunächst milchig und setzte nach einiger Zeit schöne, gestreifte, farb-

lose Prismen ab, die unter vorherigem Sintern bei 70—71° schmolzen. Eine Probe des so gereinigten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Aethylapocinchens gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{21}NO$
C	82.74	82.47 pCt.
H	7.53	7.22 »

Die Löslichkeitsverhältnisse der Base und ihrer Salze sind denen der Methylverbindung durchaus ähnlich.

Eine Probe von schwefelsaurem Aethylapocinchen (1 g), welche durch dreimaliges Umkrystallisiren aus kochender, verdünnter Schwefelsäure gereinigt war, wurde mit concentrirter Salzsäure (10 ccm) im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 130—140° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohrs, in welchem sich gelbe Krystalle ausgeschieden hatten, entwich ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl); der Inhalt löste sich ohne Rückstand in überschüssiger Natronlauge, und durch Kohlensäure fielen Flocken aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Apocinchens zeigten.

War es schon nach dieser leichten Regenerirung des Apocinchens sowie nach den beschriebenen Eigenschaften der Aethylverbindung kaum zulässig die Aethylgruppe in der letztern etwa an dem tertiären Stickstoff gebunden anzunehmen, so haben wir die Unhaltbarkeit dieser Ansicht noch dadurch darzuthun versucht, dass wir das Apocinchen mit Alkohol und Jodäthyl genau unter denselben Bedingungen behandelten, wie vorhin beschrieben, mit dem einzigen Unterschiede, dass wir das Kali fortliessen. Es bildet sich in diesem Falle kein Aethylapocinchen. Dagegen hatten sich reichlich gelbe Krystalle ausgeschieden, welche grösstentheils aus dem jodwasserstoffsauren Salz des Apocinchens bestanden. Daneben aber hatte sich noch eine zweite Verbindung gebildet, welche in Alkohol leichter gelöst bleibt als das eben erwähnte Salz, und welche sich von demselben ferner noch dadurch trennen lässt, dass man die concentrirte, alkoholische Lösung mit verdünnter Sodalösung erwärmt und dann den Alkohol verdampft. Dabei wird Apocinchen und etwas Harz ausgeschieden; etwa gebildetes Aethylapocinchen liess sich durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. nicht isoliren. Die Sodalösung, welche bei einiger Concentration eine der Chamaeleonlösung ähnliche Farbe besitzt, wurde nach dem Filtriren mit verdünnter Salzsäure übersättigt und dann mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Jodkalium versetzt. Es fielen so gelbe Flocken aus, dieselben wurden aufs Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit. Die vom Schwefelquecksilber filtrirte alkoholische Lösung schied beim Einengen ein dickes, rothes

Oel ab, welches allmählich, besonders beim Kratzen krystallisirte. Die gelben Krystalle erwiesen sich schwefelfrei und jodhaltig und stellen wahrscheinlich das Jodmethylat des Apocinchens dar. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, beim Kochen mit Wasser schmelzen sie. Sie lösen sich ziemlich leicht in warmem Alkohol und in Chloroform und fallen aus letzterer Lösung durch Aether wieder aus. Von Natronlauge und Sodalösung werden sie namentlich bei Zusatz von etwas Alkohol sehr leicht aufgenommen mit violettrother Färbung. Bei längerem Kochen mit Natronlauge entstehen harzige Producte, welche den bei der Darstellung des Methylapocinchens erhaltenen Nebenproducten durchaus ähnlich sind.

Oxydation der Aether des Apocinchens.

Lässt man zu einer kochenden, stark verdünnten, schwefelsauren Lösung von Methylapocinchensulfat allmählich verdünnte Chromsäurelösung hinzutropfen, so scheidet sich das schwer lösliche Chromat aus, und dasselbe verbrennt schliesslich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und geringer Mengen von Essigsäure zu Cinchoninsäure. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn man schwefelsaures Methylapocinchen in einer Lösung von Eisessig, der man noch etwas essigsaures Natron zugefügt hat (zur Abstumpfung der Schwefelsäure), allmählich mit fein gepulvertem, saurem chromsauren Kali im Wasserbad oxydirt.

Von Chamaeleonlösung werden die Aether des Apocinchens in verdünnter alkalischer Lösung beim Erwärmen nur sehr langsam und schwierig angegriffen, und beruht dies wohl darauf, dass dieselben sich in der alkalischen Flüssigkeit sehr wenig lösen, dass sie beim Erwärmen im Wasserbade zusammenschmelzen und von ausgeschiedenem Braunstein umhüllt werden.

Dagegen gelingt es leicht die genannten Aether durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Säuren zu oxydiren, welche noch ebensoviel Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wie die angewandten Apocinchenderivate.

Methylapocinchensäure, $C_{19}H_{17}NO_3$.

Zur Darstellung derselben kocht man lufttrocknes, schwefelsaures Methylapocinchen mit 7 Gewichtstheilen Salpetersäure (spec. Gew. 1.38), die mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt ist, längere Zeit am Rückflusskühler. Anfangs findet lebhafte Entwicklung rother Dämpfe statt und schliesslich scheidet sich nach dem Erkalten eine gelblichweisse, krystallinische Masse aus. Man erwärmt den ganzen Kolbeninhalt mit überschüssiger Soda und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, der ein noch nicht näher untersuchtes, harziges Product

aufnimmt. Man neutralisirt dann die alkalische Lösung annähernd mit Salpetersäure und säuert schliesslich mit wenig Essigsäure an. Es scheidet sich ein hellgelber, schaumiger Niederschlag aus, welcher mit Wasser gut ausgewaschen wird, und welcher aus kochendem Alkohol, dem man etwas Wasser und Thierkohle zugefügt hat, nahezu farblos krystallisirt.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte, aschenfreie Methylapocinchensäure schmolz bei 233—234° und gab bei 120° getrocknet, bei der Analyse Zahlen, welche den für die Formel $C_{19}H_{17}NO_3$ berechneten sehr nahe kommen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	73.95	74.10	74.27 pCt.
H	5.75	5.75	5.54 »
N	4.54	—	4.56 »

Die Methylapocinchensäure löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, sowie in Säuren und Alkalien. Die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak wird beim Einengen allmählich sauer und trübe. Eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des Ammoniak- oder Natronsalzes giebt auf Zusatz von Kupferacetat einen sehr schwer löslichen, hellgrünen, flockigen Niederschlag.

Aethylapocinchensäure, $C_{20}H_{19}NO_3$.

Dieselbe wurde ebenso dargestellt wie die Methylverbindung durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit 8—9 Theilen Salpersäure, die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt war. Aus starkem Weingeist krystallisirt sie in wasserfreien, etwas gelblich gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 161—162°, aus verdünntem Alkohol in 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden Krystallen, welche bei 124° bis 126° unter Gas- (resp. Wasserdampf) Entwicklung schmelzen. Diese letzteren Krystalle verloren beim Trocknen auf 110—115° 5.17 pCt. an Gewicht (ber. 5.31 Wasser für $C_{20}H_{19}NO_3 + H_2O$), nach dem Trocknen schmolzen sie bei 161—162° und gaben dann bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$
C	74.55	74.77 pCt.
H	6.40	5.92 »

Ausser dieser Säure und einer in Soda unlöslichen, noch nicht genauer untersuchten Verbindung wurde unter den Producten der Oxydation des Aethylapocinchens noch etwas Essigsäure und eine nicht unbeträchtliche Menge Ameisensäure nachgewiesen. Die Aethylapocinchensäure löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und

verbindet sich mit Säuren und Basen. Eine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine Fällung, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Eine Lösung des Natronsalzes liefert mit Kupfer-, Zink-, Cadmiumsalzen sehr schwer lösliche Niederschläge, mit Baryt-, Kalk-, Bleisalzen in heissem Wasser lösliche Fällungen, mit salpetersaurem Silber einen schleimigen Niederschlag, der beim Erwärmen dichter wird und in heissem Wasser sich zum Theil löst.

Erhitzt man Aethylapocinchensäure (1 g) mit concentrirter Salzsäure (10 ccm) mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 130°, so entweicht beim Oeffnen des erkalteten Rohrs Kohlensäure und Chloräthyl, der Inhalt löst sich leicht in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und beim Einleiten von Kohlensäure fallen reichlich Flocken aus, welche aus heissem, verdünntem Alkohol (2 Vol. absoluten Alkohol und 1 Vol. Wasser) krystallisiren. Diese Krystalle erwiesen sich chlorfrei und schmolzen gegen 187°. In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit dem Apocinchen. Die weitere Untersuchung wird lehren, ob hier vielleicht ein niederes Homologes des Apocinchens vorliegt.

Oxyapochinchen, $C_{18}H_{17}NO_2$.

Ein solches erhielt der Eine von uns schon früher[1]) beim Schmelzen des Apocinchens mit wasserfreiem Kali. Da nun Phenole beim Schmelzen mit Natron häufig andere Producte liefern als bei Einwirken von Kali, so schien es uns nicht überflüssig, den analogen Versuch mit Aetznatron auszuführen. Wir schmolzen Apocinchen mit 8 Theilen Aetznatron und wenig Wasser, bis starkes Schäumen auftrat, lösten die Schmelze in Wasser, übersättigten mit verdünnter Schwefelsäure und befreiten den flockigen Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit stark verdünnter Schwefelsäure von unangegriffenem Apocinchen. Der ungelöst bleibende Rückstand wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt (217°) und sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem früher durch Kalischmelze erhaltenen Oxyapocinchen. Eine bei 110° getrocknete Probe enthielt:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_2$
C	77.75	77.5 pCt.
H	6.60	6.1 »

Flüchtige, organische Säuren hatten sich bei dieser energischen Schmelze nur spurenweise gebildet.

[1]) Diese Berichte XIV, 1858.

Das Oxyapocinchen löst sich kaum in Wasser oder in verdünnten Säuren, leicht dagegen und farblos in Natron- und Kalilauge; in kaltem Alkohol und in reinem Aether ist es schwer löslich. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, und ist die frühere entgegengesetzte Angabe unrichtig.

Da das Oxyapocinchen kaum mehr basische Eigenschaften besitzt, während das isomere Apochinen aus Chinen sich noch leicht in verdünnten Säuren löst, so ist es wahrscheinlich, dass dasselbe ebenso wie die Oxycinchoninsäure, welche unter völlig analogen Bedingungen aus der Cinchoninsäure entsteht, und welche ebenfalls kaum mehr basisch ist, ein Derivat des Carbostyrils ist. Bei weiterem Schmelzen mit Kali wird das Oxyapocinchen nur sehr schwer angegriffen; die Untersuchung der dabei gebildeten Producte steht noch aus.

Versuche, den Sauerstoff des Apocinchens durch Chlor oder die Amidogruppe zu vertreten, waren bisher vergeblich. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das salzsaure Salz desselben scheint sich bloss ein Phosphorsäureäther zu bilden, der durch Kochen mit alkoholischem Kali wieder leicht die ursprüngliche Base regenerirt. Durch Erhitzen mit einer bei 0^0 gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150^0, wird das Apocinchen ebensowenig angegriffen als bei 8—10stündigem Erhitzen mit 6 Theilen Chlorzinkammoniak auf $300-310^0$.

Als wir Apocinchen mit 20 Theilen Zinkstaub im Verbrennungsrohr im Wasserstoff auf eine Temperatur erhitzten, die noch unter dunkelster Rothgluth lag, erhielten wir ein nach Chinolin riechendes Destillat, welches ausser ziemlich viel unverändertem Apocinchen ein Gemenge basischer und indifferenter oder doch nur sehr schwach basischer Körper enthielt. Da demnach diese Reaction wenig glatt zu verlaufen schien, so haben wir dieselbe einstweilen nicht weiter verfolgt.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergeben sich nun folgende Schlüsse für die Constitution des Apocinchens.

Der Sauerstoff kann nicht im Chinolinrest gebunden sein, da das Apocinchen und seine Aether sich zu Cinchoninsäure oxydiren lassen. Die Annahme einer lactamartigen Structur wie z. B. im Pseudocarbostyril oder im Py-1-Methylpseudochinoxyl[1]) ist damit also ausgeschlossen. Uebrigens würde auch die leichte Abspaltbarkeit des Aethyls aus dem Aethylapocinchen gegen die Auffassung desselben

[1]) Knorr u. Antrick, diese Berichte XVII, 2873.

als Lactamäther und für das Vorhandensein einer Aethoxylgruppe sprechen. Ebenso weist der verschiedene Verlauf der Aethylirung des Apocinchens bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Kali, sowie die Löslichkeit des im letztern Falle entstehenden Körpers (des Jodäthylats) in Soda und Natronlauge darauf hin, dass das Apocinchen seine sauren Eigenschaften nicht etwa einer Imidogruppe verdankt sondern einem Phenol-Hydroxyl. Da sich dieses letztere nun ausserhalb des Chinolinrestes befinden soll, so ergiebt sich daraus also mit grosser Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein eines Phenolrestes ausserhalb des Chinolins, also eines zweiten Benzolrestes im Apocinchen.

Zu demselben Schluss gelangt man auch durch eine ganz andere Betrachtung. Will man im Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$ ausser dem sicher darin nachgewiesenen Chinolinrest C_9H_6N keine aromatische, sondern nur eine fette, ungesättigte Seitenkette ($C_9H_{11}O$) annehmen, so sollte man erwarten, dass bei Oxydation der Aether und namentlich beim Schmelzen des Apocinchens mit Kali an irgend einer Stelle doppelter Bindung Spaltung erfolgen würde. Da nun aber bei Oxydation der Aether des Apocinchens mit Salpetersäure sowie bei energischem Schmelzen des Apocinchens mit Kali und mit Natron Producte entstehen, welche noch die ursprüngliche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, so ist die Annahme einer an den Chinolinrest angelagerten, ungesättigten, fetten Seitenkette ($C_9H_{11}O$) wenig wahrscheinlich. Uebrigens ist auch die Bildungsweise des Apocinchens — aus dem Cinchen durch Einwirkung von concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bei etwa 200° — dieser Auffassung nicht gerade förderlich.

Alle bisher ermittelten Thatsachen weisen also übereinstimmend darauf hin, dass im Apocinchen und also auch im Cinchonin noch ein zweiter Benzolrest vorhanden sein muss. Durch den weiteren Abbau der oben beschriebenen Derivate und namentlich der Aethylapocinchensäure und des Oxyapocinchens hoffen wir diesen Nachweis noch weiter vervollständigen und zugleich die Stellung des zweiten Benzolrestes genauer ermitteln können, und verschieben wir daher einstweilen die Discussion dieser letzteren Frage, für deren Beantwortung sich schon jetzt verschiedene Anhaltspunkte darbieten.

Schliesslich sagen wir Hrn. Karl Bernhart noch unsern besten Dank für die eifrige und werthvolle Unterstützung, die er uns bei der vorstehenden Untersuchung — namentlich durch Darstellung grösserer Mengen von Apocinchen — geleistet hat.

München, 12. August 1885.

477. Adolf Feer und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Derivate des Methylhydrochinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Die Annahme eines am Stickstoff methylirten Tetrahydrochinolinrestes in den Chinaalkaloïden hat in letzter Zeit an Wahrscheinlichkeit gewonnen [1]).

Wir haben daher das Methylhydrochinolin oder »Kairolin« etwas eingehender untersucht, als dies bisher der Fall war [2]), und erlauben uns die erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen.

Zweckmässiger als nach dem früher angegebenen Verfahren der Methylirung des Tetrahydrochinolins gewinnt man das Kairolin durch Reduction des Chinolinjodmethylats mit Zinn und Salzsäure. Diese Methode, welche Hr. Prof. W. Körner in Mailand dem Einen von uns schon Ostern 1883 mittheilte, ist von Alex. Böhringer patentirt worden [3]) und wurde auch von Claus und Stegelitz zur Darstellung der äthylirten Verbindung angewandt [4]).

Für die Ueberlassung einer grösseren Menge Chinolinjodmethylat sind wir der Direction der Farbwerke Höchst zu grossem Dank verpflichtet.

Dasselbe wurde in der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure gelöst und unter anfangs gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Theile granulirtes Zinn allmählich eingetragen.

Nach einiger Zeit scheidet sich ein röthliches Zinndoppelsalz ab, dessen Farbe nachher in weiss übergeht, und welches sich schliesslich wieder vollkommen löst. Wenn alles Zinn gelöst ist, wird die Flüssigkeit in einer Schale stark concentrirt, dann in einem Kolben nach dem Erkalten mit möglichst starker Natronlauge übersättigt und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf übergetrieben. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Das Thermometer steigt rasch, und das Kairolin geht bei 242—244° (uncorrigirt) als zuerst farbloses Oel über. Im Fractionirkölbchen bleibt nur ein geringer Rückstand. Die Ausbeute beträgt nahe an 50 pCt. der theoretischen Menge.

Die Eigenschaften des Methylhydrochinolins sind schon früher beschrieben worden. Besonders charakteristisch ist die gelbrothe

[1]) Koenigs, diese Berichte XIV, 1852.

[2]) L. Hoffmann und W. Koenigs, diese Berichte XVI, 731.

[3]) Diese Berichte XVII, 59.

[4]) Diese Berichte XVII, 1328.

Färbung, welche salgetrigsaures Natron selbst in stark verdünnten sauren Lösungen hervorruft.

In dem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Salpetersäure zeigt das Kairolin die grösste Analogie mit dem Dimethylanilin, und es ist wahrscheinlich, dass in den entstehenden Producten, dem Nitroso- und Nitrokairolin ebenfalls ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in der Parastellung zum Stickstoff ersetzt ist. Da das am Stickstoff methylirte Piperidin in saurer Lösung durch salpetrigsaures Natron nicht verändert wird, so ist es wenig wahrscheinlich, dass unter denselben Bedingungen beim Methylhydrochinolin die Substitution im Pyridinkern erfolgt.

Die Aehnlichkeit des Kairolins mit dem Dimethylanilin documentirt sich auch in dem Verhalten gegen Benzotrichlorid. Beim Erwärmen des ersteren mit Benzotrichlorid entsteht eine Färbung, die in Nuance und Beständigkeit derjenigen des Malachitgrüns sehr ähnlich ist. Das Kairolin scheint also mit ähnlicher Leichtigkeit Condensationsproducte zu geben, wie dies O. Fischer beim Dimethylanilin nachgewiesen hat.

Nitrosokairolin, $C_{10}H_{12}N.NO$.

Das Kairolin wurde in der 50fachen Menge sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung die Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit zutropfen gelassen. Es entsteht eine intensiv gelbrothe Lösung. Sie wurde mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein grünes Oel, welches beim Uebergiessen mit Ligroïn und Kratzen mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte. Es wurde zur Reinigung aus viel Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, dann in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Von einer zuerst ausfallenden harzigen Substanz wurde rasch abfiltrirt und das Filtrat verdunsten gelassen.

Das Nitrosokairolin krystallisirt so in grünen Blättchen aus, die dem Nitrosodimethylanilin sehr ähnlich sehen, sich aber noch schneller wie dieses beim Aufbewahren etwas schwärzen.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Die Analyse, welche noch durch Hrn. Dr. R. Geigy ausgeführt wurde, ergab die Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	68.18	67.77 pCt.
H	6.81	6.93 »

Das Nitrosokairolin giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Beim Kochen mit Natronlauge wird es nicht in einer dem Nitrosodimethylanilin analogen Weise zersetzt.

Mononitrokairolin, $C_{10}H_{12}N . NO_2$.

Methylhydrochinolin wurde in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung der berechneten Menge Salpeter in dem 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung tropfenweise zugefügt.

Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Natronlauge neutralisirt. Das Nitrokairolin fällt als gelbes Pulver aus, welches durch die Neutralisationswärme zum Schmelzen gebracht wird und nachher in schönen, rothen Krystallen erstarrt.

Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wurde das Mononitrokairolin in Form langer, rother Nadeln erhalten, die bei 93—94° schmelzen.

Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und steht dem Kairolin in seinen basischen Eigenschaften noch ziemlich nahe.

Es löst sich leicht in concentrirten Säuren und fällt erst bei starkem Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	62.50	62.61 pCt.
H	6.25	6.45 »
N	14.58	14.52 »

Dinitrokairolin, $C_{10}H_{11}N(NO_2)_2$.

Kairolin, in dem 10fachen Gewicht Eisessig gelöst, wurde mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure, die mit 5 Theilen Eisessig verdünnt ist, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Nach dem Erkalten krystallisirt der Nitrokörper zum Theil aus, zum andern Theil bleibt er in Lösung und kann derselben, nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Natronlauge, durch Aether entzogen werden. Dinitrokairolin bildet aus Alkohol umkrystallisirt goldgelbe Blättchen, die bei 148° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Gefunden
C	50.63	50.55 pCt.
H	4.64	5.16 »
N	17.72	17.27 »

Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform; löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Von concentrirten Säuren wird es leicht aufgenommen, fällt aber schon auf Zusatz von wenig Wasser unverändert wieder aus.

In den Mutterlaugen fand sich eine ganz geringe Quantität Mononitrokairolin.

Amidokairolin, $C_{10}H_{12}N . NH_2$.

Zur Lösung des Mononitrokairolins in concentrirter Salzsäure wurde die erforderliche Menge Zinnchlorür gegeben, und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar blieb. Auf Zusatz von Natronlauge fällt der Amidokörper in Form fein vertheilter Tröpfchen aus, die mit Aether ausgeschüttelt wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelbes Oel, welches in der Kälte fest wird, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Beim Aufbewahren an der Luft färbt es sich unter theilweiser Zersetzung violettschwarz.

Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz dieser Base sind zerfliesslich. Gut krystallisirt und schwer löslich sind ein saures weinsaures Salz und das Platindoppelsalz, welch letzteres nach der Formel zusammengesetzt ist:

$$(C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl)PtCl_4.$$

Berechnet für obige Formel		Gefunden
C	21.05	20.68 pCt.
H	2.80	2.85 »
Pt	34.01	33.95 »

Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidokairolin.

Wir hofften aus diesem Amidokairolin vermittelst der Diazoverbindung das dem Thallin von Skraup entsprechende Oxykairolin zu erhalten. Es hat sich aber gezeigt, dass salpetrige Säure in anderer Weise einwirkt.

Eine Lösung von Amidokairolin in der 25fachen Menge 10 pCt. Schwefelsäure wurde im Kältegemisch mit dem berechneten Gewicht Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich tiefroth, so dass sie fast schwarz erscheint; nach einiger Zeit ist sie von rothen Nädelchen erfüllt. Als zur Zersetzung der Diazoverbindung erhitzt wurde, entwickelte sich kein Stickstoff und in der Kälte krystallisirten jene Nadeln wieder aus. Durch Zusatz von 50procentiger Schwefelsäure kann ihre Abscheidung befördert werden.

Sie erwiesen sich als das schwefelsaure Salz einer Base, die auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten wässrigen Lösung in

violettbraunen Krystallen ausfällt. Letztere wurden aus nicht zu wenig warmem Wasser umkrystallisirt und so in Form intensiv feuerrother Nadeln erhalten, die 5 Moleküle Krystallwasser besitzen, welches sie schon im Exsiccator, schneller bei 100° verlieren, wobei die rothe Farbe in violettbraun umschlägt.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O + 5aq$	Gefunden
21.2	21.8 pCt.

Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schmilzt krystallwasserfrei bei 144° unter Schwärzung und Zersetzung. Er giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu den Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O$		Gefunden
C	62.82	62.71 pCt.
H	6.80	7.15 »
N	21.98	21.81 »,

welche auf einen Körper $C_{10}H_{13}N_3O$ deuten.

Die Lösungen desselben in verdünnten Säuren zeichnen sich durch eine intensiv rothe Farbe aus. Die Salze sind meist in einem Ueberschuss der Säure schwerlöslich. Auf Zusatz von überschüssiger, nicht zu verdünnter Schwefelsäure zu einer wässrigen Lösung der Base krystallisirt das schwefelsaure Salz in langen Nadeln aus.

Das salzsaure Salz, das beim Ansäuern einer alkoholischen Lösung mit concentrirter Salzsäure in rothen Nädelchen ausfällt, wurde nach dem Trocknen bei 140—150° analysirt und hat darnach die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{13}N_3O \cdot HCl.$$

Der Sauerstoff kann also in der freien Base nicht in Form eines Hydroxyls enthalten sein.

Die Aufklärung der Constitution dieses prächtig krystallisirenden Körpers, welcher der Beständigkeit und der Farbe nach jedenfalls den Azoverbindungen näher steht als den Diazokörpern, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}N_2 + HNO_2 = C_{10}H_{13}N_3O + H_2O.$$

Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd.

Tetrahydrochinolin wurde mit überschüssigem Methyljodid versetzt und einige Zeit im Wasserbade erwärmt; dann das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, die wässrige Lösung der entstandenen Jodsalze mit überschüssigem Alkali versetzt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und schliesslich durch Destillation mit Wasserdampf

völlig vom unveränderten Tetrahydrochinolin sowie vom Kairolin befreit. Eine Probe der Lösung blieb mit Natriumnitrit nach dem Ansäuern farblos.

Durch Ueberführen in das ferrocyanwasserstoffsaure Salz, Umsetzung desselben mit Kupfervitriol und genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser, wurde dann eine klare, stark alkalisch reagirende Lösung des quaternären Ammoniumhydroxyds erhalten, welche durch Abdestilliren des Wassers stark eingeengt wurde.

Das sechsfach hydrirte Pyridin oder Piperidin, sowie das mit demselben homologe Coniin hat A. W. Hofmann bekanntlich durch wiederholte Behandlung mit Jodmethyl und Destillation der gebildeten quaternären Ammoniumhydroxyde für sich oder der entsprechenden Jodide mit Alkali schliesslich in Trimethylamin und in ungesättigte Kohlenwasserstoffe spalten können, die ebenso viele Kohlenstoffatome enthielten, wie die ursprünglich angewandten Basen. Diese schöne Reaction ist auch schon bei einigen andern Alkaloïden mit Erfolg verwerthet worden, wie z. B. beim Tropin und beim Morphin resp. dem Codeïn. Es schien hiernach von Interesse zu untersuchen, wie sich das Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd beim Erhitzen verhalten würde.

Die concentrirte Lösung desselben wurde im Oelbad auf 150^0 erhitzt. Während bis dahin nur Wasser überging, welches auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit farblos blieb, also kein Kairolin enthielt, destillirte nun mit dem Wasser in reichlicher Quantität ein Oel über, und beim Einleiten von Dampf konnte leicht fast der ganze Rückstand übergetrieben werden. In dem im Kolben zurückbleibenden Wasser liess sich keine Base mehr nachweisen.

Das übergegangene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch den Siedepunkt sowie die Reaction mit Natriumnitrit in saurer Lösung und endlich durch Ueberführung in das gut krystallisirende Mononitroderivat (Schmelzpunkt 93—94^0) als Kairolin nachgewiesen.

Das Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd zerfällt also beim Erhitzen für sich in ganz anderer Weise, wie die entsprechenden Derivate der Pyridinreihe, indem es sich in glatter Weise spaltet in die tertiäre Base, das Kairolin, und Methylalkohol, welcher indessen bei der geringen Menge nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

München, 10. August 1885.

478. Adolf Feer und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Derivate des Carbostyrils und des 1-Oxypyridins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Die in Folgendem beschriebenen Versuche wurden unternommen in der Absicht, einen Beitrag zur Ortsbestimmung der Substitutionsderivate des Pyridins zu liefern.

Bisher ist nur bei einigen Carbonsäuren des Pyridins die Stellungsfrage befriedigend beantwortet; so vor Allem bei der Chinolinsäure, ferner bei der aus Lepidin durch Oxydation entstehenden Picolindicarbonsäure und Pyridintricarbonsäuren, und schliesslich hat Skraup und seine Mitarbeiter Vortmann und Cobenzl nachgewiesen, dass in der Nicotinsäure die Carboxylgruppe die zweite, in der Pikolinsäure die erste Stellung zum Stickstoff einnimmt.

Weitere experimentelle Stützen bedürfen indessen noch die Argumente, die bisher für die 3-Stellung des Sauerstoffs im Pyridon aus Comen- und Chelidonsäure von Lieben und Haitinger, sowie für die 1-Stellung desselben in der Oxychinolinsäure und Oxynicotinsäure von Koenigs und Geigy und Pechmann und Welsh geltend gemacht worden sind. Und da in diesen Verbindungen nach den Versuchen von Lieben und Haitinger und von v. Pechmann der Sauertoff sich leicht durch Cl und J (und wohl auch durch Brom) ersetzen lässt, so schienen gerade diese Derivate der Oxypyridine resp. Pyridone vorzugsweise geeignet, als weitere Grundlagen der Ortsbestimmung in der Pyridinreihe zu dienen.

Durch Schmelzen von Chinolinsäure mit Kali erhielten Koenigs und Körner eine Oxychinolinsäure, die mit Wasser auf 200^0 erhitzt Oxynicotinsäure, bei der Destillation ihres Silbersalzes ein Oxypyridin lieferte (Koenigs und Geigy, diese Berichte XVII, 589). Da sich die Oxychinolinsäure unter denselben Bedingungen bildet, unter welchen Cinchoninsäure, die Py-3-Chinolincarbonsäure, in eine Carbonsäure des Carbostyrils übergeht, so war es am einfachsten anzunehmen, dass auch in diesem Falle der Sauerstoff in die erste Stellung zum Stickstoff tritt. Dieselbe Oxynicotinsäure erhielten v. Pechmann und Welsh (diese Berichte XVII, 2384) synthetisch aus Cumalinsäureäther und Ammoniak, und es gelang ihnen, dieselbe in Nicotinsäure überzuführen. Aus der Bildungsweise und den Eigenschaften der Cumalinsäure und der daraus entstehenden Oxynicotinsäure kamen v. Pechmann und Welsh ebenso zu dem Schlusse, dass letztere ein Derivat des 1-Oxypyridins oder vielmehr des Pyridons sei.

Die Bildung der Dicarbonsäure eines Oxypyridins liess sich erwarten, wenn es gelang, das Py-1-Oxychinolin, das Carbostyril oder

ein Derivat desselben so zu oxydiren, dass der Benzolkern abgesprengt wurde, wie dies früher Hoogewerff und van Dorp, sowie Koenigs und Skraup beim Chinolin und Lepidin ausgeführt hatten.

Carbostyril selbst giebt bei der Oxydation mit Permanganat nach Friedländer und Ostermaier Isatin und Oxalylanthranilsäure. Wir stellten daher unsere Versuche mit dem Methyläther des Carbostyrils und dessen Derivaten an.

Der aus dem Silbersalz des Carbostyrils dargestellte Carbostyrilmethyläther verbrennt mit übermangansaurem Kali ganz zu Oxalsäure und Kohlensäure (Geigy, Dissertation pag. 28). Da demnach der Pyridinkern durch den Eintritt des Methoxyls wesentlich an Widerstandsfähigkeit verloren hat, so versuchten wir demselben durch gleichzeitige Einführung substituirender Gruppen in den Benzolkern das ursprüngliche Uebergewicht wieder zu verleihen.

Aus diesem Grunde stellten wir die folgenden Derivate des Carbostyriläthers dar, um sie dann der Oxydation mit Permanganat zu unterwerfen.

Methylcarbostyrilsulfosäure, $C_{10}H_8ONSO_3H$.

Das schwefelsaure Salz des Carbostyrilmethyläthers[1]) wurde bei 100^0 getrocknet und fein gepulvert in rauchende Schwefelsäure in der Kälte eingetragen. Das Reactionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen, wobei sich bei einer gewissen Verdünnung die Sulfosäure krystallinisch ausscheidet. Sie wurde durch Glaswolle filtrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Gestalt weisser Nadeln erhalten, die im Exsiccator zu einem weissen Pulver verfallen.

Die Säure giebt ein schwer lösliches Baryum- und ein in kaltem Wasser unlösliches Silbersalz. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen Nadeln. Die Analyse bestätigte annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_8NSO_4Ag$.

Versuche, die Sulfogruppe durch schmelzendes Kali gegen das Hydroxyl umzutauschen, scheiterten an der grossen Widerstandsfähigkeit

---

[1]) Man erhält ihn am besten durch Umsetzung concentrirter Lösungen von Chlorchinolin und Natriummethylat. Nach beendeter Reaction wurde stark mit Wasser verdünnt und das Methylcarbostyril mit Aether ausgeschüttelt. Zur Darstellung des sauren schwefelsauren Salzes wurde zu seiner alkoholischen Lösung 1 Molekül reine Schwefelsäure gegeben. Nach dem Erkalten krystallisirt das Salz aus. Ueber die Constitution des Carbostyrilmethyläthers vergl. Friedländer und Weinberg, diese Berichte XVIII, 1529.

Das Carbostyril kann man durch längeres Kochen von Orthoamidozimmtsäure mit der 5 fachen Menge 50 procentiger Schwefelsäure erhalten.

der Sulfosäure, welche dabei schwer angegriffen, bei heftigerer Einwirkung aber ganz zerstört wurde.

Mit Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, liefert die Sulfosäure einen aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der kaum mehr basisch und mit Wasserdämpfen flüchtig ist und Chlor enthält. Er schmilzt gegen 140°, sublimirt unzersetzt und ist nach einer Chlorbestimmung ein Trichlorchinolin.

Ber. für $C_9H_4Cl_3N$		Gefunden
Cl	45.80	45.88 pCt.

Analyse der bei 120° getrockneten Sulfosäure:

Ber. für $C_{10}H_9N_4SO_4$		Gefunden
C	50.20	49.72 pCt.
H	3.76	3.81 »
S	13.39	13.61 »

Die alkalische Lösung dieser Säure wurde dann bei Wasserbadtemperatur mit einer 3procentigen Permanganatlösung oxydirt.

Es resultirte eine Säure, die in Wasser leicht löslich ist und auf Zusatz von Eisessig daraus in hellbraunen Krystallen ausgeschieden wird.

Sie erwies sich als stickstoff- und schwefelhaltig und giebt mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure die Indopheninreaction nicht.

Den nächsten Versuch stellten wir mit einem Amidocarbostyriläther an, in der Hoffnung, dass dessen Oxydation ähnlich verlaufen würde, wie diejenige des Naphtylamins.

Nitrocarbostyrilmethyläther, $C_{10}H_8ON.NO_2$.

Carbostyril wurde nach den Angaben von Friedländer und Lazarus[1]) mit Salpeter und Schwefelsäure nitrirt. Das erhaltene Nitrocarbostyril wurde in möglichst wenig Kalilauge gelöst und aus der stark mit ausgekochtem Wasser verdünnten Lösung mit Silbernitrat das vollkommen unlösliche, gelbgrüne Silbersalz in der Kälte gefällt. Dieses wurde durch Coliren von der Flüssigkeit getrennt, abgepresst und bei 100° getrocknet.

Nitrocarbostyrilsilber setzt sich mit Jodmethyl sehr leicht um.

Das feingepulverte Salz wurde in der fünffachen Menge Methylalkohol suspendirt, das berechnete Gewicht Methyljodid zugefügt und auf dem Wasserbad erhitzt. Sobald der Alkohol ins Sieden geräth, beginnt die Reaction und ist nach kurzer Zeit beendet. Die grüne

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 245.

Farbe des Silbersalzes verschwindet und macht einer gräulichen Platz, während gleichzeitig das Volumen der in der Flüssigkeit suspendirten Theile beträchtlich zunimmt.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit concentrirter Salzsäure digerirt. Das neugebildete Aether geht in Lösung, das Jodsilber bleibt zurück.

Aus der salzsauren Lösung wurde er durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Natronlauge wieder gefällt.

Zur Reinigung von Nitrocarbostyrilnatrium, welches ihm stets etwas beigemengt ist und ihm eine gelbe Farbe ertheilt, wurde der rohe Aether mit Chloroform extrahirt, wobei jene Verunreinigung zurückblieb.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhielten wir ihn in weissen Nädelchen, die bei 181° schmelzen und höher erhitzt in langen Nadeln sublimiren.

Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether, Benzol, ziemlich löslich in Chloroform. Von concentrirten Säuren wird er leicht aufgenommen, fällt aber schon bei schwachem Verdünnen in der Kälte unverändert wieder aus.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$		Gefunden
C	58.82	58.57 pCt.
H	3.92	4.18 »
N	13.72	13.87 »

Amidocarbostyrilmethyläther, $C_{10}H_8ON.NH_2$.

Nitrocarbostyrilmethyläther wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, mit der dreifachen Menge Zinnchlorür in concentrirter, wässeriger Lösung versetzt und so lange auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis eine Probe der Flüssigkeit, in Wasser gegossen, klar blieb. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge unter Kühlung übersättigt.

Der Amidoäther fällt in Form von Krystallflimmerchen aus, welche mit Aether extrahirt wurden. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung blieb er in Form von Krystallkrusten zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol den Amidocarbostyrilmethyläther in reinem Zustande lieferten.

Er bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 103°, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht, in warmem Wasser etwas löslich sind.

Die Lösungen, besonders die ätherischen, zeigen eine bläuliche Fluorescenz.

Mit verdünnter Salzsäure auf 120° erhitzt, spaltet er Methyl ab, es entsteht das Amidocarbostyril von Friedländer und Lazarus.

Hiernach sowohl, als auch nach der Bildung des Aethers aus dem Silbersalz durch Behandeln mit Jodmethyl, scheinen die beschriebenen Verbindungen in der That Lactimäther des Carbostyrils zu sein[1]).

Analyse des im Vacuum getrockneten Amidocarbostyriläthers:

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden
C	68.96	68.85 pCt.
H	5.75	6.13 »
N	16.09	16.26 »

Zur Oxydation wurde der Amidocarbostyriläther in der dreihundertfachen Menge Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 40° eine 2 procentige Permanganatlösung zutropfen gelassen. Die Ausscheidung des Braunsteins erfolgte sehr rasch; es wurde leicht ein Punkt erreicht, bei welchem eine Probe der Flüssigkeit, mit einem Tröpfchen überschüssigen Permanganats versetzt, selbst beim Kochen die violettrothe Färbung beibehielt.

Das Filtrat vom Braunstein wurde concentrirt, mit Salpetersäure neutralisirt, die gebildete Oxalsäure mit Calciumnitrat gefällt, der überschüssige Kalk mit kohlensaurem Kali entfernt und wieder mit Salpetersäure neutralisirt.

Auf Zusatz von essigsaurem Kupfer, welches etwas freie Säure enthielt, fielen braune, schmutzige Flocken.

Im Filtrat hiervon gab Kupfervitriol einen reichlichen Niederschlag eines grünen, körnigen Kupfersalzes. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die wässerige Lösung der neuen Säure eingedampft. Es blieb ein gelber Syrup, welcher in der Kälte zu einem Aggregat langer Nadeln erstarrte.

Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroïn. Vollkommen trocken schmelzen sie bei 140° unter Gasentwicklung. Eine wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet; mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge.

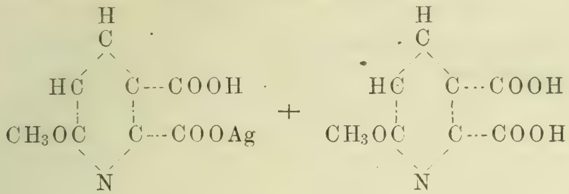
Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurden.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_{10}N_2Ag$		Gefunden
C	38.32	38.26 pCt.
H	2.59	2.98 »
N	21.55	21.45 »

---

[1]) Vergl. Friedländer und Weinberg, diese Berichte XVIII, 1529.

Die Zahlen stimmen auf das saure Silbersalz einer Methoxypyridindicarbonsäure von der Zusammensetzung:



Ein ähnliches Silbersalz haben Hoogewerff und van Dorp bei der Chinolinsäure beobachtet[1]).

Die freie Säure wurde mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt.

Beim Oeffnen derselben entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Die Flüssigkeit enthielt als weisses Krystallpulver, eine neue Säure, die in kaltem Wasser schwer löslich ist und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Sie giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe Farbenreaction. Mit Zinkstaub destillirt entweicht Pyridin. Im Capillarrohr erhitzt schwärzt sie sich ohne zu schmelzen bei ca. 250°. Eine wässerige Lösung derselben giebt mit Baryumchlorid ein aus heissem Wasser krystallisirendes Salz.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_5NO_5$	Gefunden
C	45.89	45.43 pCt.
H	2.73	3.00 »

Die Säure scheint also identisch zu sein mit der Oxychinolinsäure von Koenigs und Körner. Zur weiteren Identificirung wurde sie mit Wasser auf 200° erhitzt. Die Röhren zeigten starken Druck und enthielten derbe, bräunliche Krystalle, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, scharf bei 302° unter Bräunung und Gasentwicklung schmolzen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgelbe Färbung. Das Bleisalz der Säure lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Diese Eigenschaften charakterisiren die Oxynicotinsäure von Koenigs und Geigy und von Pechmann und Welsh.

Verbrennung im Bajonnetrohr mit Bleichromat:

	Ber. für $C_6H_5NO_3$	Gefunden
C	51.79	51.52 pCt.
H	3.59	4.01 »

Es scheinen also die aus dem Oxydationsproduct des Amidocarbostyriläthers erhaltenen Säuren $C_7H_5NO_5$ und $C_6H_5NO_3$ identisch

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. I, pag. 121.

zu sein mit der früher dargestellten Oxychinolin- und Oxynicotinsäure, welche demnach den ausserhalb der Carboxylgruppen befindlichen Sauerstoff, wie vermuthet wurde, in der ersten Stellung zu Stickstoff enthalten. Wir wollen versuchen, ob wir diese Identität durch krystallographischen Vergleich unanfechtbar nachweisen können.

Da die Methoxychinolinsäure aus einem Lactimäther des Carbostyrils erhalten wurde und auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure schon bei 120° Chlormethyl abspaltet, so ist dieselbe, ebenso wie die Oxychinolinsäure, höchst wahrscheinlich als ein Derivat des 1-Oxypyridins aufzufassen. Für die Oxynicotinsäure dagegen und wohl auch für das früher von Koenigs und Geigy erhaltene sogenannte Oxypyridin ist es dagegen nach den Versuchen von v. Pechmann (diese Berichte XVIII, 317) wahrscheinlicher, dass sie Derivate des isomeren »1-Pyridons« sind.

Leider fehlte es uns augenblicklich an Material, um die Darstellung einer mit v. Pechmann's Säure isomeren, wirklichen Methoxynicotinsäure aus der Methoxychinolinsäure zu versuchen.

München, 10. August 1885.

---

479. R. Geigy und W. Koenigs: Ueber einige Derivate des Benzophenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wir haben die schöne synthetische Methode von Friedel und Crafts zur Gewinnung einiger Substitutionsproducte des Benzophenons benutzt, deren Constitution aus der Darstellungsweise unmittelbar hervorgeht. So konnten wir das Metanitrobenzophenon gewinnen durch Erwärmen von Metanitrobenzoylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid, während sich unter ähnlichen und auch unter mannigfach variirten Bedingungen bei Anwendung von Orthonitrobenzoylchlorid[1]) nur harzige Producte bildeten. Indessen gelang uns die Darstellung des Orthonitrobenzophenons auf einem Umwege. Durch Condensation von Orthonitrobenzylchlorid mit Benzol und Aluminium-

[1]) Claisen und Shadwell, Diese Berichte XII, 351.

chlorid stellten wir zunächst das Orthonitrodiphenylmethan dar und oxydirten dann dieses zu dem Benzophenonderivat.

Metanitro- und Metaamidobenzophenon.

5 g Metanitrobenzoylchlorid[1]) werden in 4—5 Theilen reinen Benzols gelöst und dazu werden unter Erwärmen im Wasserbad am Rückflusskühler allmälig 10 Theile Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Salzsäureentwickelung träge und zugleich färbt sich der Kolbeninhalt dunkelbraun. Man kocht noch etwa 10 Minuten und giesst dann unter Umschütteln und Abkühlen in Wasser und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung etwa gebildeter Nitrobenzoësäure mit Sodalösung und später mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Benzols bleibt das Metanitrobenzophenon in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 94—95° schmelzen.

Das Metanitrobenzophenon ist schon früher von P. Becker[2]) dargestellt worden durch Oxydation des *m*-Nitrodiphenylmethans, welches er nach den von Baeyer entdeckten synthetischen Methoden durch Condensation von *m*-Nitrobenzylalkohol mit Benzol und Schwefelsäure gewonnen hatte.

Zur Darstellung des Amidoderivats wird die Nitroverbindung in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen, salzsauren Lösung von Zinnchlorür gekocht, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Nitrokörper mehr ausgeschieden wird. Die Lösung wird nach dem Verjagen des Alkohols verdünnt, das beim Stehen sich ausscheidende, schön krystallisirte Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt. Man extrahirt mit Aether, entzieht demselben das Amidoproduct durch verdünnte Salzsäure, fällt es mit Natronlauge aus und krystallisirt es aus viel heissem Wasser um. Man erhält es so in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 87°. Eine wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Probe wurde im Schiffchen bei 100° getrocknet und verbrannt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4<^{NH_2}_{CO\,.\,C_6H_5}$
C	78.7	79.18 pCt.
H	5.84	5.58 »

Das Metaamidobenzophenon löst sich schwer in Wasser, viel leichter in Alkohol und in Aether. Das salzsaure Salz schmilzt bei 187°; es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich und kry-

[1]) Claisen und Thompson, Diese Berichte XII, 1943.

[2]) Diese Berichte XV, 2090.

stallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln; durch Wasser wird es zersetzt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen, das Pikrat in gelben Wärzchen; das Golddoppelsalz wurde bisher nur in Form eines Oeles erhalten.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung von Metaamidobenzophenon mit der berechneten Menge Natriumnitrit und erwärmt, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickstoff ein in Alkali lösliches, rothes Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Aus heissem Wasser krystallisirt dasselbe in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 116°, welche wahrscheinlich das *m*-Oxybenzophenon darstellen.

o-Nitrodiphenylmethan.

Dasselbe lässt sich am leichtesten gewinnen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid. Die Bildung der letzteren Verbindung aus *o*-Nitrobenzylalkohol erfolgt glatter als nach dem von Gabriel und Borgmann[1]) angegebenen Verfahren, wenn man — ähnlich, wie dies bei der Darstellung der Chloride der Chinaalkaloïde geschieht — den Alkohol in 10 Theilen trockenen Chloroforms löst und dann allmälig unter Abkühlen die berechnete Menge Fünffach-Chlorphosphor einträgt, das gebildete Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Wasser zersetzt, die Chloroformschicht abhebt und das Chloroform abdestillirt. Man erhält so schöne, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 49°.

Eine stattliche Menge von schön krystallisirtem, reinem *o*-Nitrobenzylchlorid verdanken wir der Liberalität der Farbwerke Höchst, der wir dafür auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank sagen.

Zur Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans löst man 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 400 g Benzol und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählig etwa 40 g Aluminiumchlorid ein. Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab. Man schüttelt den ganzen Kolbeninhalt mit Wasser durch, hebt die Benzolschicht ab und destillirt das Benzol über. Dabei bleibt das *o*-Nitrodiphenylmethan als ein nicht unzersetzt destillirendes, dunkel gefärbtes, schweres Oel zurück. Da dasselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr langsam übergeht, so wurde es in der Weise gereinigt, dass man es in einem Kolben im Oelbad allmählich auf 160—170° erhitzte und gleichzeitig stark überhitzten Wasserdampf durchstreichen liess. Zuerst geht mit den Wasserdämpfen noch etwas Benzol über, dann folgt sehr bald das *o*-Nitrodiphenylmethan, welches schwerer ist als Wasser. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers erhält man

[1]) Diese Berichte XVI, 2064.

ungefähr ebensoviel *o*-Nitrodiphenylmethan, als man *o*-Nitrobenzylchlorid angewandt hat.

In geringer Menge, neben sehr viel harzigen Producten bildet sich das *o*-Nitrodiphenylmethan auch in ähnlicher Weise wie die *m*- und *p*-Verbindung[1]) durch Condensation des betreffenden Nitrobenzylalkohols[2]) mit Benzol und Schwefelsäure. Als wir die Ausbeute durch Zusatz von Eisessig zum Condensationsgemisch zu steigern suchten, erhielten wir fast nur *o*-Nitrobenzylacetat[3]), welches sich beim Erwärmen mit Natronlauge leicht verseifen liess.

o-Nitrobenzophenon.

Man lässt zu einer am Rückflusskühler kochenden Lösung von 10 g des Diphenylmethanderivates in 20 g Eisessig allmählich eine zehnprocentige Lösung von Chromsäure in Eisessig hinzutropfen, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr ölig, sondern fest ausfällt. Es sind dazu etwa 28 — 30 g Chromsäure erforderlich. Man destillirt die Hauptmenge des Eisessigs ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, stumpft die saure Flüssigkeit mit Ammoniak nahezu ab und bringt den weissen, krystallinischen Niederschlag aufs Filter. Derselbe wird mit Sodalösung ausgekocht, welche übrigens nur sehr wenig aufnimmt, dann gut mit Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so messbare, farblose Krystalle von *o*-Nitrobenzophenon, welche bei 105° schmelzen. Die Verbrennung ergab befriedigende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4<^{NO_2}_{CO\,.\,C_6H_5}$
C	68.78	68.72 pCt.
H	4.15	3.96 »

Das *o*-Nitrobenzophenon ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.

o-Amidobenzophenon.

Zu einer Lösung von 20 g der Nitroverbindung in 400 ccm absolutem Alkohol giebt man Zinn und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich etwa 45 ccm concentrirter Salzsäure (sp. Gew. 1.19) hinzu, bis eine Probe sich klar in verdünnter, wässeriger Salz-

---

[1]) P. Becker l. c. und A. Basler, diese Berichte XVI, 2714.

[2]) Anmerk. Die beste Ausbeute an *o*-Nitrobenzylalkohol (etwa 80 pCt. der theoretischen) erhielten wir bei längerem Stehenlassen und häufigerem Durchschütteln von 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd mit 10 g Aetzkali und 20 g Wasser.

[3]) vgl. Basler, diese Berichte XVI, 2716.

säure löst, was gewöhnlich nach $1\frac{1}{2}$—2stündigem Kochen am Rückflusskühler der Fall ist. Die von ungelöstem Zinn abgegossene alkoholische Lösung wird mit Wasser und überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, gut ausgewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der angewandten Nitroverbindung. Das *o*-Amidobenzophenon krystallisirt aus Alkohol bei raschem Erkalten concentrirter Lösungen in hellgelben, flimmernden Blättchen, bei langsamer Ausscheidung in derben, glänzenden, gelben Krystallen. Eine durch dreimaliges Umkrystallisiren gereinigte Probe schmolz bei 105 bis 106° und enthielt nach dem Trocknen auf 100°:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4<^{NH_2}_{CO\,.\,C_6H_5}$
C	78.99	79.18 pCt.
H	5.75	5.58 »

Das *o*-Amidobenzophenon löst sich beim Erwärmen leicht in verdünnten Säuren, in Alkohol und in Aether.

Durch Erhitzen von Phtalanil, $C_6H_5N:(C_8H_4O_2)$, mit Benzoylchlorid und Chlorzink und Verseifen des so gebildeten Phtalylbenzoanilids, $C_6H_5\,.\,CO\,.\,C_6H_4N:(C_8H_4O_2)$, mit alkoholischem Kali erhielt Doebner[1]) ein Amidobenzophenon oder »Benzoanilin«. Da er dasselbe in »Benzophenol« (Oxybenzophenon) und die letztere Verbindung durch gelindes Schmelzen mit Kali in Paraoxybenzoësäure überführen konnte, so fasste Doebner das Benzoanilin als ein *p*-Amidobenzophenon auf. E. Fröhlich[2]) stellte später aus dem Pseudocumidin, $C_6H_2\,.\,\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{3}{C}H_3\,.\,\overset{4}{C}H_3\,.\,\overset{6}{N}H_2$, in völlig analoger Weise ein Benzophenonderivat dar, das »Benzopseudocumidin«, und, da in dem Pseudocumidin höchst wahrscheinlich das in der Parastellung zur Amidogruppe befindliche Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, das Benzoyl-Radical also nicht wohl in die Parastellung treten kann, so schloss Fröhlich, dass auch das durchaus analoge Benzoanilin wahrscheinlich keine Paraverbindung sei, sondern vermuthlich eine Orthoverbindung.

Zur Begründung dieser Auffassung wies er u. A. darauf hin, dass die Salicylsäure, deren Bildung man bei der Kalischmelze aus dem entsprechenden Benzophenol in diesem Falle hätte erwarten sollen, bei der Temperatur des schmelzenden Kalis bekanntlich leicht in Paraoxybenzoësäure übergeht. Da nun aber das von uns dargestellte *o*-Amidobenzophenon bei 105—106°, die entsprechende Metaverbindung bei 87° und das Benzoanilin bei 124° schmilzt, so scheint letzteres

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 267.

[2]) Diese Berichte XVII, 2673.

in der That das Paramidobenzophenon und demnach die Ansicht von Doebner die richtige zu sein.

Aus dem *o*-Amidobenzaldehyd haben bekanntlich Friedlaender und Göhring[1]) durch sehr glatt verlaufende Condensationen mit Aldehyden, Ketonen etc. eine ganze Reihe von im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten dargestellt. Diese Methode beruht auf einer Combination der von Claisen studirten Condensationen von Aldehyden mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren einerseits und der von Baeyer entdeckten Synthese von Chinolinderivaten aus aromatischen Orthoamidoaldehyden, -Ketonen und -Säuren andrerseits. Es schien uns nun von Interesse, zu prüfen, ob sich aus dem Orthoamidobenzophenon unter ähnlichen Bedingungen wie aus dem Orthoamidobenzaldehyd Chinolinderivate erhalten liessen, die sich also in unserm Falle vom Py-3-Phenylchinolin ableiten würden. Die Bildung derartiger Körper schien namentlich deshalb fraglich, weil für das Benzophenon unsres Wissens ähnliche Condensationen mit fetten Aldehyden, mit Ketonen und Ketonsäuren, wie sie Claisen für den Benzaldehyd constatirt hat, bisher unbekannt sind.

Wir haben zunächst die Condensation des *o*-Amidobenzophenons mit Acetaldehyd und mit Aceton versucht. Dasjenige wasserentziehende Mittel, welches Claisen bei seinen schönen Condensationen als das wirksamste erprobt hatte, und welches auch Friedlaender und Göhring zur Synthese der Chinolinderivate anwandten, Kali- oder Natronlauge, führt auch ein Gemenge von *o*-Amidobenzophenon und Aceton nahezu quantitativ in das erwartete Condensationsproduct, in Py-3-Phenylchinaldin, über. Nur muss man bedeutend stärker concentrirtes Alkali anwenden als bei den Claisen'schen Condensationen und als bei der Darstellung von Chinaldin aus *o*-Amidobenzaldehyd und Aceton, und man muss das Gemisch längere Zeit kochen. Frisch bereiteter Acetaldehyd wirkt unter den für die Bildung von Chinolin aus Amidobenzaldehyd bekannten Bedingungen weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch beim Erwärmen in der gewünschten Weise ein. Erhitzt man mit stärker concentrirtem Alkali, so findet selbstverständlich starke Harzbildung statt und ausser unverändertem Amidobenzophenon lassen sich nur Spuren einer tertiären Base nachweisen. Die Carbonylgruppe des Benzophenons scheint hiernach also viel schwieriger Condensationen einzugehen mit der Methylgruppe des Aldehyds und des Acetons, als dies beim Benzaldehyd der Fall ist. Erhitzt man *o*-Amidobenzophenon und Paraldehyd mit sauren, wasserentziehenden Mitteln, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so tritt bloss die Amidogruppe in Reaction und es bildet sich:

[1]) Friedlaender, diese Berichte XV, 2573. — Friedlaender und Göhring, ibid. XVI, 1833.

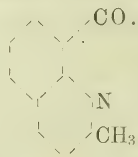
B1-Benzoylchinaldin oder Phenyl-B1-Chinaldylketon.

Man kocht 1 Theil des Benzophenonderivats mit 15 Theilen verdünnter Schwefelsäure und 2 Theilen Paraldehyd mehrere Stunden am Rückflusskühler, filtrirt die saure Lösung von dem reichlich ausgeschiedenen Harz ab, schüttelt das Filtrat mit Aether und entzieht dem Aether die Basen durch verdünnte Schwefelsäure. Nachdem man die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt und erwärmt hat, übersättigt man mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol in farblosen, sehr lockeren, verfilzten Nadeln vom Schmp. 107—108° krystallisirt. Der Analyse zufolge liegt hier ein Phenylchinaldylketon $C_{10}H_8N . CO . C_6H_5$ vor.

	Gefunden	Berechnet
C	82.53	82.59 pCt.
H	5.65	5.26 »

Die Ausbeute ist bei den genannten Bedingungen, unter welchen wir eigentlich die Bildung des Py-3-Phenylchinolins erwartet hatten, durchaus keine quantitative. Sie wird sich vermuthlich bedeutend günstiger gestalten, wenn man die für die Bildung des Chinaldins von Doebner und v. Miller gegebene Vorschrift befolgt. Dieselbe Verbindung schien sich auch in geringer Menge zu bilden, als wir eine Lösung von Orthoamidobenzophenon und Acetaldehyd in absolutem Alkohol mit Chlorcalcium erwärmten.

Die Constitution dieses Körpers, dessen Bildung leicht verständlich ist, und den wir bisher nicht weiter studirt haben, lässt sich wahrscheinlich durch folgende Formel ausdrücken:



Py-3-Phenylchinaldin, $\begin{array}{l} C_{10}H_8N \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$

Zur Darstellung desselben kocht man 5 g *o*-Amidobenzophenon mit ca. 40 ccm absoluten Alkohols, 15 ccm reinen Acetons und 12 ccm wässriger Kalilauge (1 : 2) 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler. Dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verjagt den überschüssigen Alkohol, filtrirt von ausgeschiedenem Harz ab schüttelt das saure Filtrat mit Aether aus, welcher phoronartig riechende Condensationsproducte des Acetons aufnimmt, und übersättigt schliesslich mit Alkali. Das Phenylchinaldin scheidet sich hierbei meist als ein

Oel ab, welches rasch erstarrt. Zu weiterer Reinigung wird dasselbe zweckmässig in das Sulfat übergeführt, welches aus mässig concentrirter Lösung beim Erkalten schön krystallisirt. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 98—99°. Eine bei 100° getrocknete Probe gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N$
C	87.66	87.66 pCt.
H	6.21	5.94 »
N	6.49	6.39 »

Das Phenylchinaldin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, messbaren Krystallen; es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether sowie in verdünnten Säuren. Die sauren Lösungen zeigen eine schöne, blaue Fluorescenz. Das schwefelsaure Salz ist ziemlich schwer löslich, das chromsaure Salz krystallisirt sehr schön in orangerothen, schwer löslichen, langen Spiessen aus heissem Wasser. Das Platindoppelsalz ist ebenfalls schwer löslich und krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure. Durch Kochen mit Natriumnitrit wird das Phenylchinaldin in saurer Lösung nicht angegriffen; Oxydationsmittel wirken nur schwierig darauf ein.

Behandelt man das Phenylchinaldin nach der Vorschrift, welche Jacobsen und Reimer[1]) für die Darstellung des Chinolingelbs gegeben haben, mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink, so erhält man ebenfalls ein »Phtalon«, welches aus Alkohol oder Eisessig in schönen, goldgelben Nädelchen vom Schmp. 270° krystallisirt. Dasselbe löst sich kaum in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr schwer in Weingeist und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig.

Die weitere Untersuchung des *o*-Amidobenzophenons und seiner Derivate bleibt vorbehalten.

Schliesslich erübrigt uns noch die angenehme Pflicht Herrn Karl Bernhart für seine unermüdliche, werthvolle Hülfe unsern besten Dank zu sagen.

München, 13. August 1885.

[1]) Diese Berichte XVI, 1082.

480. Peter Griess: Ueber Acidammoniumbasen.

(Eingegangen am 15. August.)

Mit obigem Namen möchte ich eine neue Gruppe von Basen bezeichnen, welche ich aus der von Klusemann[1]) beschriebenen *m*-Phenylenoxaminsäure

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \\ \vdots \\ C_2O_2\,.\,OH \end{array}$$

und ähnlichen Säuren durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 3 Methylgruppen erhalten habe, und die bezüglich ihrer Constitution, wenigstens von einem gewissen Standpunkte aus betrachtet, den Betaïnen zur Seite gestellt werden können, mit denen sie auch in vielen anderen Punkten eine grosse Uebereinstimmung zeigen.

Meta-Oxalamidotrimethylphenylammonium,

$$\begin{array}{l} \overset{1}{N}H\,.\,C_6H_4\,\overset{3}{N}(CH_3)_3 \\ \vdots \qquad\qquad\quad / \\ C_2O_2\,.\,O \end{array} + 3^1/_2\,H_2O.$$

Die Darstellung dieser Base geschieht, indem man 1 Theil *m*-Phenylenoxaminsäure mit Hülfe von wässriger Kalilauge in Methylalkohol löst, darauf 2 Theile Jodmethyl hinzufügt und die Mischung, welche stets alkalisch zu halten ist, dann ungefähr 8 Tage lang sich selbst überlässt. Nach dem Verlaufe dieser Zeit wird mit Jodwasserstoffsäure angesäuert, der Methylalkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand dann auf dem Wasserbade noch weiter eingeengt, bis er endlich, beim nachherigen Erkalten, zu einer Krystallmasse, aus jodwasserstoffsaurem Oxalamidotrimethylphenylammonium bestehend, erstarrt. Letzteres wird aus Wasser umkrystallisirt, daraus, durch Behandlung seiner wässrigen Lösung mit kohlensaurem Silber, die Base in Freiheit gesetzt und dann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt.

Das Oxalamidotrimethylphenylammonium schiesst aus Wasser, in welchem es namentlich in der Wärme sehr leicht löslich ist, in zolllangen, perlmutterglänzenden, unregelmässig sechsseitigen, dicken Tafeln oder Säulen an. Versetzt man seine concentrirte, wässrige Lösung mit Alkohol, so scheidet es sich in scharf ausgebildeten, spitzen, rhombischen Prismen aus. In Aether ist es unlöslich. Es hat einen stark bitteren Geschmack. Sein Krystallwasser verliert es leicht bei 115°.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1263.

In höherer Temperatur verwandelt es sich unter Gasentwicklung in eine flüchtige, in Alkohol leicht lösliche und daraus in vierseitigen Täfelchen krystallisirende, neue Base.

Jodwasserstoffsaures Oxalamidotrimethylphenylammonium,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4N(CH_3)_3,\ HJ \\ \vdots \qquad\qquad \diagup \\ C_2O_2\,.\,O \end{array} + H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die sehr leicht löslich sind in heissem Wasser, aber ziemlich schwer in kaltem.

Platindoppelsalz,

$$\left(\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4N(CH_3)_3,\ HCl \\ \vdots \qquad\qquad \diagup \\ C_2O_2\,.\,O \end{array}\right)_2 + PtCl_4.$$

Es bildet hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln oder kleine Prismen.

Perjodid. Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit freies Jod enthaltender Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich dasselbe als ein aus schwarzbraunen, mikroskopisch kleinen Kryställchen bestehender Niederschlag aus.

Para-Oxalamidotrimethylphenylammonium,

$$\begin{array}{l} \overset{1}{N}H\,.\,C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_3 \\ \vdots \qquad\qquad \diagup \\ C_2O_2\,.\,O \end{array} + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Dasselbe wird ganz in derselben Weise wie die zuvor beschriebene Base aus Para-Phenylenoxaminsäure[1]) erhalten. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln oder langen, schmalen Blättchen, die leicht löslich sind in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, noch schwerer selbst in kochendem Alkohol und gar nicht in Aether. Es hat nur einen schwach bitteren Geschmack. Mit Säuren liefert es, wie die zuvor beschriebene Base, gut krystallisirende Salze und mit Platin- und Goldchlorid Doppelverbindungen.

---

[1]) Diese Säure wurde durch Erhitzen von Oxalsäure mit wässrigem, salzsaurem Para-Phenylendiamin dargestellt.

Meta-Succinamidotrimethylphenylammonium,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4N(CH_3)_3 \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ C_4H_4O_2\;.\;O \end{array} + 1^1/_2\,H_2O.$$

Man gewinnt es durch Einwirkung von Jodmethyl auf *m*-Phenylensuccinaminsäure

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \\ \vdots \\ C_4H_4O_2\,.\,OH \end{array}\;[1].$$

Es krystallisirt in weissen, sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. In allen übrigen Eigenschaften zeigt es die grösste Uebereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Basen.

---

481. Peter Griess: Ueber einige Abkömmlinge der Cyancarbimidamidobenzoësäure und des Bicyanamidobenzoyls.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor ungefähr sieben Jahren habe ich ganz kurz auf zwei Körper einer neuen Verbindungsklasse aufmerksam gemacht [2]), welche ich erhielt, indem ich Cyangas auf kalte, wässerige Lösungen von *m*-Amidobenzoësäure und Anthranilsäure einwirken liess. Für den so aus ersterer Säure gewonnenen Körper habe ich die rationelle Formel

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ CN \end{array}$$

in Vorschlag gebracht und ihn demgemäss als Cyancarbimidamidobenzoësäure bezeichnet, wogegen ich den aus Anthranilsäure dargestellten nach dem Schema

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4CO \\ \vdots \qquad\quad / \\ CN \diagup \\ \vdots \\ CN \end{array}$$

constituirt betrachtete und ihn in Uebereinstimmung hiermit Bicyanamidobenzoyl benannte. Schon damals habe ich hervorgehoben, dass beide zahlreiche Abkömmlinge zu liefern im Stande wären. Ganz

---

[1]) Aus Bernsteinsäure und salzsaurem Meta-Phenylendiamin erhalten.

[2]) Diese Berichte XI, 1985.

kürzlich hat nun Hr. Bladin[1]) durch einige interessante Versuche dargethan, dass höchst wahrscheinlich auch das von E. Fischer beschriebene Dicyanphenylhydrazin dieser Verbindungsklasse zugezählt werden muss, und da er beabsichtigt, seine Untersuchungen noch weiter auszudehnen, so veranlasst mich dieses, hier eine kurze Uebersicht von denjenigen Derivaten der in Rede stehenden Körper zu geben, welche ich bis jetzt einem genauen Studium unterworfen habe.

I. Abkömmlinge der Cyancarbimidamidobenzoësäure.

Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure,

$$\begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CNH . CO . NH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Diese Säure wird erhalten, wenn eine Lösung von Cyancarbimidamidobenzoësäure in verdünnter Salzsäure (gleiche Theile Salzsäure und Wasser) ungefähr einen Monat lang sich selbst überlassen wird, während welcher Zeit sie sich nach und nach in Form ihres salzsauren Salzes krystallinisch abscheidet. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CNH . CN \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CNH . CO . NH_2 \end{matrix}.$$

Die Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in scharf ausgebildeten kleinen Säulen oder Prismen. Wie ihre Muttersubstanz zeigt sie noch den Charakter einer Amidosäure, indem sie sich nicht allein mit Säuren und Basen verbindet, sondern auch fähig ist, mit Platin- und Goldchlorid Doppelsalze zu liefern. Ihr Golddoppelsalz bildet gelbe, glänzende Nadeln und ist nach der Formel

$$\begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CNH . CO . NH_2 \end{matrix}, HCl . AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$$

zusammengesetzt.

Oxalamidamidobenzoësäure,

$$\begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CO . CO . NH_2 \end{matrix}.$$

Sie wird aus der zuvor beschriebenen Verbindung durch längeres Kochen mit Wasser erhalten:

$$\begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CNH . CO . NH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} NH . C_6H_4 . COOH \\ \vdots \\ CO . CO . NH_2 \end{matrix} + NH_3.$$

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544.

Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen, in der Regel sternförmig gruppirten Blättchen, die in allen neutralen Lösungsmitteln, auch bei deren Siedehitze, nur sehr wenig oder gar nicht löslich sind. Ihr Baryumsalz besitzt die Formel:

$$\left(\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COO \\ \vdots \\ CO\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{array}\right)_2 Ba + 5\,H_2O.$$

Gegen Säuren verhält sie sich vollkommen indifferent.

Oxalamidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CO\,.\,CO\,.\,OH \end{array}$$

Dieselbe entsteht aus der Cyancarbimidamidobenzoësäure, wenn man die wässerige Lösung ihres Baryumsalzes bis zum Verschwinden der Ammoniakentwickelung im Sieden erhält, nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH\,.\,CN \end{array} + 3\,H_2O = \begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CO\,.\,CO\,.\,OH \end{array} + 2\,NH_3\ ^{1)}.$$

Gleichzeitig mit der Oxalamidobenzoësäure tritt auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge der zuvor beschriebenen Säure auf, von welcher sie aber ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser getrennt werden kann. Sie bildet weisse, schmale, einseitige Blättchen, welche ziemlich leicht löslich sind in heissem Wasser, weniger leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Ihr Baryumsalz besitzt die Formel:

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,O \\ \qquad\qquad\qquad\quad / \\ CO\,.\,CO\,.\,O\,.\,Ba \end{array} + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Grössere Quantitäten der Oxalamidobenzoësäure lassen sich nach diesem Verfahren nicht leicht bereiten. Man kann dieselbe aber in beliebig grosser Menge durch einstündiges Erhitzen gleicher Moleküle wasserfreier Oxalsäure und *m*-Amidobenzoësäure auf 180° erhalten. Bei stärkerem Erhitzen bis auf 210° verwandelt sich die Oxalamidobenzoësäure in die Säure

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4CO\,.\,OH \\ \vdots \\ C_2O_2 \\ \vdots \\ NH\,.\,C_6H_4CO\,.\,OH \end{array},$$

welch' letztere ein in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches, weisses, krystallinisches Pulver darstellt.

Dimethylamidodicarbimidamidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ CNH\,.\,N(CH_3)_2 \end{array}\;.$$

Zur Darstellung derselben hat man nur nöthig, die Cyancarbimidamidobenzoësäure in etwa der achtfachen Menge von 10procentigem Dimethylamin aufzulösen und die Lösung dann in der Kälte sich selbst zu überlassen, worauf sich daraus schon nach mehrstündigem Stehen diese neue Verbindung in weissen Krystallen abzuscheiden beginnt, obwohl zur Vollendung der Reaction 4—6 Tage erforderlich sind.

Die Dimethylamidodicarbimidamidobenzoësäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in heissem, aus welchem sie in gut ausgebildeten, glänzend weissen, sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Sie ist nur eine sehr schwache Säure, was sich daraus ergiebt, dass sie in der Kälte weder auf kohlensaures Natron noch auch auf kaustisches Ammoniak einwirkt, obwohl sie von Kalilauge sehr leicht aufgenommen wird. Stärker sind ihre basischen Eigenschaften ausgeprägt. Ihr salzsaures Salz ist im wasserfreien Zustande der Formel

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ CNH\,.\,N(CH_3)_2 \end{array}\;,\;HCl$$

gemäss zusammengesetzt. Mit Platinchlorid und Goldchlorid verbindet sie sich zu Doppelsalzen. Erhitzt man ihre wässerige Lösung mit kohlensaurem Natron zum Kochen, so tritt Zersetzung nach folgender Gleichung ein:

$$\underbrace{\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ CNH\,.\,N(CH_3)_2 \end{array}}_{\text{Dimethylamidodicarbimidamidobenzoësäure}} + 2\,H_2O$$

$$= \underbrace{\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CO\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{array}}_{\text{Oxalamidamidobenzoësäure}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{NH\,.(CH_3)_2}_{\text{Dimethylamin}}.$$

II. Benzglycocyamine.

Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht[1]), dass derartige Verbindungen erhalten werden, wenn man die Cyancarbimidamidobenzoësäure mit einem Ueberschuss von aromatischen Amidobasen so lange erhitzt, bis keine Blausäureentwickelung mehr stattfindet. Deren Bildung vollendet sich beispielsweise nach den folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH\,.\,CN \end{array}}_{\text{Cyancarbimidamido-benzoësäure}} + \underbrace{NH_2\,.\,C_6H_5}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH\,.\,N(H\,.\,C_6H_5) \end{array}}_{\text{Phenylbenzglycocyamin}} + \underbrace{CNH.}_{\text{Blausäure}}$$

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH\,.\,CN \end{array} + \underbrace{\overset{1}{N}H_2\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{4}{N}H_2}_{p\text{-Phenylendiamin}}$$

$$= \underbrace{\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ \vdots \\ CNH\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}}_{p\text{-Amidophenylbenzglycocyamin}} + CNH.$$

Hier möchte ich nur noch erwähnen, dass, wenn man in der letzteren Reaction das *p*-Phenylendiamin durch *o*-Phenylendiamin ersetzt, eine etwas andere Umsetzung sich vollzieht, indem dann zu gleicher Zeit auch noch Wasser abgespalten wird und

Imidophenylbenzglycocyamidin,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO \\ \vdots \qquad\qquad\quad | \\ CNH \\ \vdots \qquad\qquad\quad | \\ NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH \end{array}$$

entsteht. Dasselbe ist so gut wie ganz unlöslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether, von alkalischen Flüssigkeiten dagegen wird es sehr leicht aufgenommen. Aus seiner kochend heissen, ammoniakalischen Lösung wird es durch Essigsäure in sechsseitigen Täfelchen abgeschieden. Obwohl es fähig ist, sowohl die Rolle einer Base als auch einer Säure zu spielen, so sind doch seine basischen Eigenschaften gegenüber den sauren sehr zurücktretend. Seine Verbindung mit Baryum betrachte ich nach der Formel

$$\left(\begin{array}{l} N\,.\,C_6H_4\,.\,CO \\ \vdots \qquad\qquad\quad | \\ CNH \\ \vdots \qquad\qquad\quad | \\ NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH \end{array}\right)_2 Ba$$

---

[1]) Diese Berichte XVI, 336.

zusammengesetzt. Sein salzsaures Salz bildet glänzend weisse, sechsseitige Blättchen und wird schon durch Behandlung mit kaltem Wasser wieder in seine näheren Bestandtheile gespalten.

Cyancarboxamidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CO\,.\,CN \end{array}$$

Diese interessante Verbindung wird erhalten, wenn man eine kalte Lösung von Cyancarbimidamidobenzoësäure in verdünnter Salzsäure mit einem Strome von salpetriger Säure behandelt, wobei sie sich nach einiger Zeit in weissen Krystallen ausscheidet. Ihre Bildung vollzieht sich wie folgt:

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CNH\,.\,CN \end{array} + NHO_2 = \begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CO\,.\,CN \end{array} + N_2 + H_2O.$$

Aus ihrer kalten, alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt, bildet die Cyancarboxamidobenzoësäure weisse, glänzende Blättchen, die einen süsslichen Geschmack haben. Sie ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, durch kochendes Wasser aber wird sie unter Bildung von Blausäure, Kohlensäure und Carboxamidobenzoësäure zerlegt. Besonders empfindlich zeigt sie sich gegen alkalische Flüssigkeiten. Löst man sie z. B. in verdünntem, kalten, wässerigen Ammoniak auf, so tritt sofort die folgende Umsetzung ein:

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CO\,.\,CN \end{array} + NH_3 = \underbrace{\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CO\,.\,NH_2 \end{array}}_{\text{Uramidobenzoësäure}} + HCN$$

In ähnlicher Weise wirkt die Cyancarboxamidobenzoësäure auf Methylamin, Aethylendiamin u. s. w. ein, und es bietet sich somit ein Mittel dar, eine grosse Anzahl neuer substituirter Uramidobenzoësäuren darzustellen. Nur zwei solcher Abkömmlinge will ich hier etwas eingehender erwähnen.

Methyluramidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,OH \\ \vdots \\ CO\,.\,N(H\,.\,CH_3) \end{array}$$

Sie krystallisirt in wasserfreien, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen, weissen Nadeln. In Alkohol ist sie leichter löslich als in Wasser. Versetzt man ihre heisse, ammoniakalische Lösung

mit salpetersaurem Silber, so werden beim Erkalten weisse Blättchen ihres Silbersalzes abgeschieden.

Aethylamidouramidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO.OH \\ \vdots \\ CO.NH.C_2H_4.NH_2 \end{array}$$

Sie wird durch Einwirkung der Cyancarboxamidobenzoësäure auf Aethylendiamin: $C_2H_4(NH_2)_2$ erhalten und krystallisirt in glänzend weissen Säulen oder Prismen, welche leicht von heissem Wasser aufgenommen werden, aber schwer von kaltem. Auch von Ammoniak und Kalilauge wird sie leicht gelöst, nicht aber von kohlensauren Alkalien. Mit Säuren liefert sie gut krystallisirende Salze und mit Platin- und Goldchlorid entsprechende Doppelverbindungen. Ihr salzsaures Salz ist nach der Formel

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO.OH \\ \vdots \\ CO.NH.C_2H_4.NH_2 \end{array}, HCl + 2^1/_2 H_2O$$

zusammengesetzt. Man sieht, dass sie ihrem chemischen Verhalten gemäss eher den Namen einer Base als den einer Säure verdient.

Hydroxylamidocarbimidcarboxamidobenzoësäure,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO.OH \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CNH.N(H.OH) \end{array}$$

Diese Säure entsteht beim Auflösen von Cyancarboxamidobenzoësäure in einer äquivalenten Menge von wässrigem Hydroxylamin. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in schönen, weissen Nadeln. Ihr Baryumsalz besitzt die Formel

$$\left(\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO.O \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CNH.N(H.OH) \end{array}\right)_2, Ba + 4H_2O.$$

Versetzt man ihre ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich namentlich beim Erwärmen sehr rasch unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Ihre Bildung erklärt sich wie folgt:

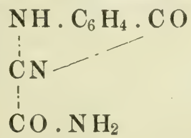
$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO.OH \\ \vdots \\ CO.CN \end{array} + N(H_2.OH) = \begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO.OH \\ \vdots \\ CO.CNH.NH.OH \end{array}$$

Es hat also hier eine directe Vereinigung von Cyancarboxamidobenzoësäure und Hydroxylamin stattgefunden[1]).

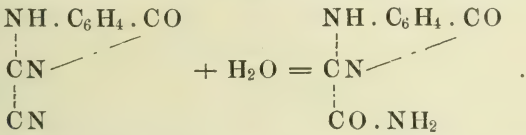
III. Abkömmlinge des Bicyanamidobenzoyls.

Das Bicyanamidobenzoyl liefert noch eine grössere Anzahl von Abkömmlingen als die Cyancarbimidamidobenzoësäure. In der That scheint es mit Gliedern von fast allen Verbindungsklassen in Reaction treten zu können. Nur die folgenden Derivate habe ich bis jetzt einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Carboxamidocyanamidobenzoyl,



Diese Verbindung entsteht aus dem Bicyanamidobenzoyl, wenn man es mehrere Stunden lang in einer geschlossenen Röhre mit gewöhnlicher, starker Ammoniakflüssigkeit erhitzt, wie folgt:



Aus kochendem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt das Carboxamidocyanamidobenzoyl in feinen, weissen Nadeln. Aus Alkohol dagegen schiesst es in der Regel in Blättchen an. Obwohl es keine Carboxylgruppe enthält, so lässt es doch in seinem chemischen Verhalten einen scharf ausgeprägten Säurecharakter erkennen. Es zeigt nämlich eine stark saure Reaction auf Pflanzenfarben und vereinigt sich mit den verschiedenartigsten Basen zu salzartigen Verbindungen, welch' letztere ich nach der allgemeinen Formel

---

[1]) Auch freies Cyan vereinigt sich sehr leicht mit Hydroxylamin. Lässt man in eine wässrige Lösung des letzteren Cyangas eintreten, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein schwach gelblich gefärbter, amorpher Körper aus. Derselbe ist sowohl in Kalilauge als auch in Salzsäure löslich, jedoch nur unter Zersetzung. Die grosse Verwandtschaft des Cyans zum Hydroxylamin ergiebt sich aus den schönen Versuchen von Tiemann und Krüger über die Verbindbarkeit des Hydroxylamins mit den Nitrilen (diese Berichte XVII, 1685), welch' letztere ja auch als Cyanverbindungen betrachtet werden können. Ich sollte noch bemerken, dass meine diesbezüglichen Beobachtungen ganz unabhängig von denen der HHrn. Tiemann und Krüger gemacht worden sind.

$$\begin{array}{l} N(m)C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CO.NH_2 \end{array}$$

constituirt betrachte.

Carbosulfamidocyanbenzoyl,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CS.NH_2 \end{array}\;.$$

In diese Verbindung verwandelt sich das Bicyanamidobenzoyl, wenn es in wässrigem Schwefelammonium gelöst und die Lösung über Nacht der Ruhe überlassen wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in canariengelben Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist sie fast ganz unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie sehr dem zuvor beschriebenen Körper, in welchen sie auch schon beim längeren Kochen mit verdünntem Ammoniak unter Bildung von Schwefelammonium übergeführt wird.

Carboxylcyanamidobenzoyl,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CO.OH \end{array} \quad + \tfrac{1}{2}H_2O\,.$$

Diese Verbindung, welche eine verhältnissmässig starke Säure ist, entsteht beim Erhitzen des Bicyanamidobenzoyls mit Barytwasser bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung nach folgender Gleichung:

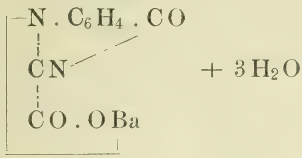
$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CN \end{array} \quad + 2H_2O = \begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CO.OH \end{array} \quad + NH_3.$$

Man erhält sie zunächst in Form ihres Baryumsalzes, aus welchem sie durch mässig verdünnte, kalte Salzsäure in Freiheit gesetzt wird.

Das Carboxylcyanamidobenzoyl bildet kleine, weisse Blättchen, welche sowohl in kaltem Wasser als auch in kaltem Alkohol nur sehr schwer löslich sind. Erhitzt man es mit diesen Flüssigkeiten, so erleidet es die gleich nachher zu beschreibende Umsetzung. Aehnlich verhält es sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren, wogegen es andererseits in Gegenwart von Alkalien, wie schon aus seiner Darstellung

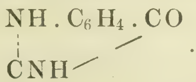
hervorgeht, eine sehr grosse Beständigkeit zeigt. Sein Krystallwasser verliert es erst bei 115°.

Obwohl das Carboxylcyanamidobenzoyl nur einmal die Gruppe COOH enthält, so ist es doch als eine zweibasische Säure zu betrachten. Sein oben erwähntes Baryumsalz, welches aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, betrachte ich nach der Formel

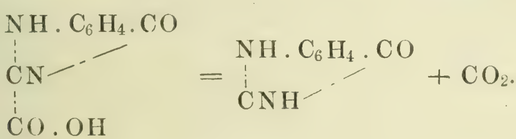


zusammengesetzt. Es verliert sein Krystallwasser erst bei ungefähr 205° vollständig.

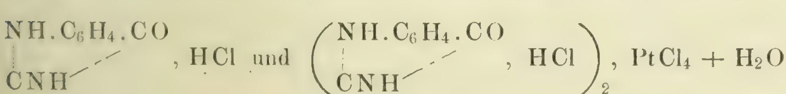
Carbimidamidobenzoyl,



Es entsteht aus der zuvor beschriebenen Verbindung entweder beim Kochen derselben mit Wasser oder Säuren oder auch, wenn man sie der trockenen Destillation unterwirft, nach folgender Gleichung:



Das Carbimidamidobenzoyl ist durch gut ausgeprägte basische Eigenschaften ausgezeichnet. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die bei 214° schmelzen und, ohne eine Zersetzung zu erleiden, destillirbar sind. Auf Lakmuspapier zeigt es keine Reaction. Seinem salzsauren Salz und seiner Platindoppelverbindung kommen die bezüglichen Formeln



zu. Es ist isomer mit Azoxindol und Imesatin.

Methylamidocarbimidcyanamidobenzoyl,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CNH.N(HCH_3) \end{array}.$$

Dasselbe bildet sich beim Auflösen von Bicyanamidobenzoyl in der dreifachen Menge von 33proc. Methylamin, woraus es sich nach 12stündigem Stehen krystallinisch ausscheidet. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, weissen Nädelchen, wogegen es aus Alkohol fast immer in schiefen, dicken Prismen anschiesst. Sein salzsaures Salz, welches in gut ausgebildeten, selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslichen, sechsseitigen Blättchen krystallisirt, ist nach der Formel

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CNH.N(H.CH_3) \end{array}, HCl$$

zusammengesetzt. Beim Kochen mit einer Lösung von Soda zersetzt es sich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CNH.N(HCH_3) \end{array}}_{\text{Methylamidocarbimid-cyanamidobenzoyl}} + H_2O = \underbrace{\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CO.NH_2 \end{array}}_{\text{Carboxamido-cyanamidobenzoyl}} + \underbrace{N(H_2CH_3)}_{\text{Methylamin.}}$$

Carboxylphenylbenzglycocyamidin,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.CO.OH \end{array}.$$

Diese Verbindung, welche eine ziemlich starke Säure ist, bildet sich, wenn 1 Theil Bicyanamidobenzoyl und beiläufig 2 Theile *m*-Amidobenzoësäure mit viel Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt wird, wie folgt:

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ CN \end{array} + NH_2.C_6H_4.COOH = \begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \\ CN \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.CO.OH \end{array} + CNH.$$

Die Säure wird aus ihrer verdünnten, heissen, ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure in schneeweissen, sehr kleinen Nädelchen oder Blättchen abgeschieden, welche in allen neutralen Flüssigkeiten fast vollständig unlöslich sind. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, welche man als saure und neutrale unterscheiden könnte. Ihr saures Baryumsalz entsteht durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum und Wasser und ist nach der Formel

$$\left(\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \quad\;\; / \\ CN \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.COO \end{array}\right)_2, Ba + 10 H_2O$$

zusammengesetzt. Ihr neutrales Silbersalz hat die Formel

$$\begin{array}{l} NAg.C_6H_4.CO \\ \vdots \quad\;\; / \\ CN \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.CO.OAg \end{array}$$

und wird als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Versetzen ihrer ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silber.

p-Amidophenylbenzglycocyamidin,

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO \\ \vdots \quad\;\; / \\ CN \\ \vdots \\ NH.C_6H_4.NH_2 \end{array}.$$

Diese Verbindung entsteht in derselben Weise wie die zuvor beschriebene, wenn Bicyanamidobenzoyl längere Zeit mit einer wässrigen Lösung von *p*-Phenylendiamin gekocht wird. Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen Nädelchen, die sich auch in kochendem Wasser nur sehr schwer lösen, etwas leichter aber in kochendem Alkohol. Sie ist isomer mit dem auf S. 2414 beschriebenen Imidophenylbenzglycocyamidin, ist aber durch viel stärker basische Eigenschaften ausgezeichnet.

Ueber mehrere andere Abkömmlinge des Bicyanamidobenzoyls, die ich dargestellt, aber noch nicht genauer untersucht habe, beabsichtige ich bei einer anderen Gelegenheit Genaueres mitzutheilen.

482. T. A. Lawson: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf β-Naphtylamin und über α-β-Naphtylendiamin.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 14. August.)

In diesen Berichten[1]) habe ich einige durch Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin dargestellte Verbindungen beschrieben, welche sich einerseits wie Diazoamidoderivate, andererseits wie Amidoazoderivate resp. wie Abkömmlinge des Naphtalins mit 2 Ammoniakresten als Seitenketten verhalten.

Derselben Klasse von Verbindungen gehört auch das Diazoamidoderivat an, welches durch Einwirkung von Salpetrigsäureamyläther auf β-Naphtylamin entsteht. Es ist identisch mit dem aus Diazo-β-Naphtylamin und β-Naphtylamin entstehenden Körper und zeigt genau das Verhalten der früher beschriebenen Benzoldiazo-β-Naphtylamine. Danach scheint das β-Naphtylamin unter allen Umständen Diazoamidoderivate zu liefern, welche in einzelnen Reactionen von den bisher bekannten Diazoamidoverbindungen abweichen.

Das auf die angegebene Weise dargestellte β-Naphtalindiazo-β-Naphtylamin $C_{10}H_7N{=}N{-}NHC_{10}H_7$ krystallisirt aus Alkohol in rothgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 149° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Benzol und Eisessig leicht löslich.
0.1499 g Substanz gaben 0.4426 Kohlensäure und 0.0673 Wasser.
0.2081 g Substanz gaben 25.5 cc Stickstoff bei 12° und 743 mm.

Ber. für $C_{20}H_{15}N_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.80	80.52	—	pCt.
H	5.06	4.93	—	»
N	14.14	—	14.22	»

Beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure wird es unter Stickstoffentwickelung zersetzt; mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetyl-, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung.

Die Acetylverbindung $\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_7N{=}N \\ \qquad\quad | \\ C_{10}H_7NC_2H_3O \end{array}\right.$, durch Kochen der essigsauren Lösung mit etwas Essigsäureanhydrid erhalten, ist in Alkohol und Benzin schwer löslich, leicht löslich in Benzol und krystallisirt daraus in bei 218° schmelzenden Prismen.

0.1745 g Subst. gaben 19.5 cc Stickstoff bei 20° und 744 mm.

Ber. für $C_{22}H_{17}N_3O$		Gefunden
N	12.38	12.48 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 796.

Die Benzoylverbindung, $\left\{\begin{array}{l} C_{10}H_7N = N \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad C_{10}H_7NC_7H_5O \end{array}\right.$, entsteht leicht beim Erhitzen der Diazoamidoverbindung mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid. Die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht löslich in Benzol, krystallisirt in seideglänzenden, rothen Nadeln, welche bei 177° schmelzen.

0.4341 g Subst. gaben 39 ccm Stickstoff bei 10° und 750 mm.

Ber. für $C_{27}H_{19}N_3O$		Gefunden
N	10.47	10.61 pCt.

Durch Reductionsmittel wird das β-Naphtalindiazo-β-Naphtylamin ähnlich dem Benzoldiazo-β-Naphtylamin gespalten; es bildet sich kein Hydrazin sondern β-Naphtylamin und das schon in der ersten Mittheilung erwähnte Naphtylendiamin. Die Reduction wurde in alkoholisch wässriger Lösung mit Zinnchlorür vorgenommen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die verdünnte Lösung mit Schwefelsäure versetzt und heiss filtrirt. Das schwefelsaure β-Naphtylamin bleibt unter diesen Umständen gelöst, während das schwefelsaure Salz des Naphtylendiamins abgeschieden wird. Die mit kohlensaurem Natron freigemachte Base schmolz bei 96° und gab eine Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei 234° gefunden wurde.

Die erwähnte Bildungsweise des β-Naphtalindiazo-β-Naphtylamins durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyläther spricht natürlich dafür, dass es sich hier um wirkliche Diazoamidoverbindungen handelt und dass der Uebergang in Naphtylendiamin durch vorherige Bildung von Amidoazoverbindungen erklärt werden muss. Allein alle Versuche, diese Diazoamidoverbindungen in die isomeren Amidoazoverbindungen überzuführen, haben nur negative Resultate gegeben.

Um eine solche Umlagerung herbeizuführen, wurde das Benzoldiazo-β-Naphtylamin mit dem 6—7-fachen Gewicht β-Naphtylamin und einem Molekül salzsaurem β-Naphtylamin einige Stunden auf 120° erhitzt. Es entstand hierbei in sehr geringer Menge ein gelbes Product, welches sich aus Nitrobenzol umkrystallisiren liess, mit Säuren blaue, unbeständige Salze bildete, die gesuchte Azoverbindung aber keinenfalls war.

Ein weiterer Versuch wurde mit Anilin und salzsaurem Anilin angestellt, wobei Amidoazobenzol hätte entstehen müssen. In der Kälte fand keine Reaction statt, ebensowenig bei 60—70°; erst bei 100° wirken die Körper auf einander ein. Amidoazobenzol war nicht entstanden, es konnte aber in kleiner Menge eine Verbindung abgeschieden werden, welche bei 136° schmolz und aus Benzol in hüb-

schen, sechsseitigen Säulen krystallisirte. Grössere Mengen liessen sich indessen auch bei wiederholten Versuchen nicht erhalten.

Darnach geben die beschriebenen Verbindungen unter den Bedingungen, unter welchen die Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen übergehen, keine derartigen Derivate.

Einwirkung von Brom auf die Diazoderivate des β-Naphtylamins.

Bibrom-β-Naphtylamin. In alkoholischer und essigsaurer Lösung werden die erwähnten Diazoverbindungen[1]) durch Brom leicht zersetzt. Es wird Stickstoff frei, gebromte Phenole und ein Bibromnaphtylamin bilden sich: ein Verlauf der Reaction, wie er auch bei anderen Diazoamidoverbindungen stattfinden könnte.

Am glattesten verläuft die Reaction in essigsaurer Lösung; das gebromte Naphtylamin scheidet sich aus, während die gebromten Phenole in Lösung bleiben und durch Aether ausgezogen werden können; dieselben sind indessen nicht in reinem Zustand dargestellt worden.

Das Bibrom-β-Naphtylamin $C_{10}H_5Br_2NH_2$ ist in Wasser schwer, in Benzol und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche bei 121° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.4413 g Subst. gaben 0.6483 CO_2 und 0.0869 H_2O,
0.1030 g Subst. gaben 0.1509 CO_2 und 0.0274 H_2O,
0.2089 g Subst. gaben 8.5 ccm N bei 10° und 746 mm,
0.2070 g Subst. gaben 0.2463 AgBr entsprechend 0.1095 Br,
0.2153 g Subst. gaben 0.2580 AgBr entsprechend 0.1146 Br.

Ber. für $C_{10}H_7NBr_2$		Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	39.86	40.06	39.91	—	—	—	pCt.
H	2.33	2.19	2.91	—	—	—	»
N	4.65	—	—	4.79	—	—	»
Br	53.16	—	—	—	52.89	53.22	»

Die Verbindung ist also ein Dibrom-β-Naphtylamin; sie besitzt noch schwach basische Eigenschaften und giebt ein salzsaures und schwefelsaures Salz. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, entsteht eine

[1]) Die Versuche sind angestellt mit Benzoldiazo-β-Naphtylamin, *m*-Nitrobenzoldiazo-β-Naphtylamin, *p*-Sulfosaurem Benzoldiazo-β-Naphtylamin und *p*-Toluoldiazo-β-Naphtylamin.

Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 208° schmilzt [1]).

Naphtylendiamin aus Diazoamidoverbindungen des β-Naphtylamins.

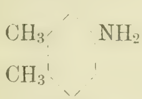
Wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, hat bereits Griess diese Verbindung dargestellt; er sieht sie für ein Ortho-α-β-Naphtylendiamin an, hat aber keine weiteren Versuche mit derselben angestellt. In der neueren Zeit sind nun durch Ladenburg [2]), Lellmann [3]) und Hinsberg [4]) verschiedene Reactionen bekannt geworden, welche mit einiger Sicherheit erlauben, die Constitution eines Diamins festzustellen und habe ich bei der Untersuchung der erhaltenen Base dieselben in Anwendung gebracht. Das Naphtylendiamin verhält sich Bittermandelöl, Phenanthrenchinon und Benzil gegenüber in der That wie ein Orthodiamin; die von Lellmann angegebene Reaction blieb dagegen aus, mit Senfölen konnte ich keine charakteristischen Verbindungen erhalten. Das salsaure Salz giebt mit Bittermandelöl auf 100° erhitzt Salzsäure ab; die entstandene Verbindung lässt sich mit Alkohol ausziehen und durch Wasser in weissen Flocken ausfällen. Durch Umkrystallisiren, zuerst aus ammoniakhaltigem Wasser,

---

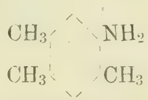
[1]) Die Constitution dieser Diazoverbindungen ist durch die erwähnten Versuche nicht aufgeklärt und sind dieselben nur der Einfachheit wegen vorläufig als Diazoamidoderivate bezeichnet worden. Bis jetzt ist es nicht gelungen, aus andern primären Aminen Diazoamidoverbindungen darzustellen, welche in ihrem Verhalten mit denen des β-Naphtylamins übereinstimmen. Am nächsten lagen Versuche mit den Aminen des o-Xylols und Pseudocumols, welche in ihrer Constitution einige Aehnlichkeit mit dem β-Naphtylamin besitzen:



β-Naphtylamin



o-Xylidin



Pseudocumidin.

Mit salpetrigsaurem Amyl geben dieselben aber Diazoamidoverbindungen, welche bei der Reduction Hydrazine liefern, und mit Diazosalzen konnte keine glatte Reaction erzielt werden. Die Versuche sollen jedoch fortgesetzt und auch auf Nitroamidoderivate ausgedehnt werden, welche sehr beständige Diazoamidoverbindungen zu liefern scheinen. Auch sollen die mit Hülfe der β-Diazonaphtalinsalze darstellbaren gemischten Diazoamidoderivate genauer untersucht werden. Th. Zincke.

[2]) Diese Berichte XI, 600.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 228, 248.

[4]) Diese Berichte XVIII, 1228.

dann mehrmals aus Benzol, wurde die Base in kleinen Warzen erhalten. Dieselben zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt, bei 105° begannen sie zu schmelzen und bei 120° trat unter Gasentwickelung Zersetzung ein. Analysirt wurde die Verbindung nicht. Mit Phenanthrenchinon sowohl als mit Benzil reagirt das Naphtylendiamin leicht und liefert Repräsentanten der zuerst von Hinsberg beobachteten Chinoxaline.

Phenanthrennaphtochinoxalin $C_{12}H_8 \genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CN} \gg C_{10}H_6$.

Salzsaures Naphtylendiamin (1 Th.) wird in alkoholischer Lösung mit einer Lösung von Phenanthrenchinon (1 Th.) in Eisessig versetzt und kurze Zeit gekocht. Die Lösung erstarrte beim Erkalten, die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

0.2056 g Substanz gaben 0.6555 CO_2 und 0.0802 H_2O.

	Ber. f. $C_{30}H_{14}N_2$	Gefunden
C	87.27	86.96 pCt.
H	4.24	4.32 »

Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Krystallen, welche bis 273° schmelzen. Mit Salzsäure färbt sie sich roth.

Diphenylnaphtochinoxalin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CN}{C_6H_5CN} \gg C_{10}H_6$,

entsteht, wenn gleiche Theile salzsaures Naphthylendiamin und Benzil in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt werden. Man fällt mit Wasser aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Hellbraune Blättchen, welche bei 147° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.3100 g Substanz gaben 0.9770 CO_2 und 0.1407 H_2O

0.2894 g Substanz gaben 20.5 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Ber. f. $C_{24}H_{16}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	86.75	85.96	—	pCt.
H	4.82	5.03	—	»
N	8.43	—	8.01	»

Wie schon erwähnt, ist die für Orthodiamine von Lellmann angegebene Reaction der Ueberführung in Thioharnstoffe mit Hülfe von Senfölen nicht gelungen, die andern Reactionen dürften aber wohl als ausreichende Beweise angesehen werden, dass hier ein Orthoderivat

— $\alpha\beta$ oder $\beta\beta$ — des Naphtalins vorliegt. Weitere Versuche haben ergeben, dass das Naphtylendiamin derselben Reihe angehört wie das β-Naphtochinon und demnach als $\alpha\beta$-ortho-Naphtylendiamin zu bezeichnen ist. Eine directe Ueberführung in das Chinon oder in das entsprechende Amidonaphtol ist allerdings nicht gelungen, doch lässt sich das Naphtylendiamin leicht aus dem α-Nitro-β-Naphtylamin, welches schon von Jacobsen in β-Naphtochinon übergeführt worden ist, darstellen.

Das durch Reduction des Nitro-β-naphtylamins erhaltene salzsaure Salz wurde in die freie Base, in die Acetylverbindung und in das Phenanthrenchinon- und Benzilderivat übergeführt, und die erhaltenen Verbindungen mit denen aus dem beschriebenen Naphtylendiamin verglichen; es hat sich hierbei vollständige Identität ergeben.

---

483. Morris Loeb: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Aethenyldiphenyldiamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Von Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, habe ich die Einwirkung des Phosgens auf Aethenyldiphenyldiamin studirt und bin vorläufig zu folgenden Resultaten gekommen.

Die genannte Base wurde mit flüssigem oder in Benzol gelöstem Phosgen 8—10 Stunden im Einschlussrohr auf 80° erhitzt. Das Rohr zeigte nur geringen Druck, in der Reactionsmasse hatte sich viel Anilinchlorhydrat ausgeschieden; mit Benzol und Aether konnte eine Substanz isolirt werden, welche aus Alkohol in Krystallen anschoss.

War mehr als 1 Mol. Phosgen auf 2 Mol. Base angewandt worden, so enthielt das Product Chlor, bildete kleine Nadeln und schmolz bei 110°; es gab bei der Analyse Werthe, welche auf die Formel:

$$C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$$

stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	57.31	57.34 pCt.
H	3.58	3.61 »
N	8.35	8.46 »
Cl	21.19	21.54 »

Eine derartig zusammengesetzte Verbindung wird entstanden sein nach der Gleichung: $C_{14}H_{14}N_2 + 2COCl_2 = 2HCl + C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Stellte sich das Molekularverhältniss zwischen angewandter Base und Phosgen auf 4:1, so wurden chlorfreie, bei 115.5° schmelzende, derbe Nadeln oder fächerförmig angeordnete Blättchen aus Alkohol erhalten, deren Analyse auf einen Harnstoff der Formel $CO.(C_{14}H_{13}N_2)_2$ deutet.

Mit der genaueren Untersuchung der genannten Producte, sowie mit dem Studium der Einwirkung des Phosgens auf Guanidine und Urethane bin ich noch beschäftigt.

---

484. H. Lloyd Snape: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf einige Alkohole und Phenole.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

A. W. Hofmann, der Entdecker des Phenylcyanats, hat gezeigt, dass diese Verbindung mit fetten[1]), wie mit aromatischen[2]), einatomigen Alkoholen zu Urethanen zusammentritt. Er veranlasste mich vor einiger Zeit, nachdem in Folge der technischen Darstellung das Phenylcyanat zugänglicher geworden ist, das Verhalten dieses Körpers gegen mehratomige Alkohole zu prüfen und hat in einer vorläufigen Notiz (dieser Jahrgang p. 518) die ersten Resultate und die Richtung meiner Untersuchungen angegeben. Mein Arbeitsgebiet ist jedoch erheblich eingeschränkt worden durch die spätere Publication Tessmer's (ebenda p. 968), welcher mehrere Polyalkohole, deren Bearbeitung ich bereits in Angriff genommen hatte, der nämlichen Reaction unterworfen hat.

Phenylcyanat lässt sich, wie ich fand, meistens durch 10—16stündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 100° mit dem betreffenden Phenol oder Alkohol verbinden, aber weder unter diesen Bedingungen, noch nach längerer Digestion ist die Vereinigung eine vollständige. Aus dem Reactionsgemisch werden daher neben unveränderten Componenten nur 12—64 pCt. der theoretischen Ausbeute an Urethanen erzielt. Letztere sind weisse, krystallinische Körper, welche, unlöslich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 16.

[2]) Diese Berichte IV, 249.

in Wasser, meist leicht von Alkohol, Aether, Essigäther und Chloroform aufgenommen werden und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phenylcyanat und den betreffenden Alkohol, resp. Phenol zerfallen.

Phenylcarbaminsaures Resorcin, $C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$.

Der gelbe, krystallinische Röhreninhalt wird mit kaltem Alkohol von Phenylcyanat befreit und krystallisirt aus heissem Alkohol in trapezförmigen Tafeln, aus Chloroform in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 164⁰ schmelzen und sich leichter in Alkohol und Essigäther als in Aether, Benzol und Chloroform, und nicht in Wasser und Ligroïn lösen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_4(O.CONHC_6H_5)_2$
C	68.59	68.73	68.96 pCt.
H	5.07	4.77	4.60 »
N	—	8.09	8.05 »

Phenylcarbaminsaures Brenzkatechin, $C_4H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$.

Das unveränderte Phenylcyanat wird mit Ligroïn ausgewaschen und der Körper aus heissem, verdünnten Alkohol in gutausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 165⁰ erhalten. Er ist in den angeführten Lösungsmitteln leicht löslich und auch in geringem Grade in Benzol und Ligroïn.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$
C	68.60	68.96 pCt.
H	4.76	4.60 »
N	8.17	8.05 »

Dass diese beiden isomeren Körper trotz der naheliegenden Schmelzpunkte dennoch verschieden, bewies, abgesehen von ihren verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen, die Spaltung mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr, wobei sich das angewandte Dioxybenzol regenerirte nach der Gleichung:

$$C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + 2CO_2 + 2C_6H_5.NH_2.$$

Phenylcarbaminsaures Hydrochinon, $C_6H_4(OCO.NHC_6H_5)_2$.

Das Rohproduct wird wie das Resorcinderivat gereinigt. Die erhaltenen Prismen bräunen sich bei 200⁰ unter Zersetzung und schmelzen zwischen 205⁰ und 207⁰. Sie sind in Benzol unlöslich und verhalten sich den anderen Lösungsmitteln gegenüber wie das Resorcinderivat.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(O.CO.NH.C_6H_5)_2$
C	68.57	68.96 pCt.
H	4.74	4.60 »
N	8.71	8.05 »

Phenylcarbaminsaures Glycol, $C_2H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine partielle Vereinigung der Componenten unter Wärmeentwickelung statt, bei 100° entsteht eine feste Krystallmasse. Dieselbe schiesst aus Alkohol in Prismen an, welche bei 157.5° schmelzen. In einer offenen Röhre erhitzt, wird die Substanz nur theilweise zersetzt und sublimirt zum Theil. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre liefert die Substanz Glycolchlorhydrin.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$
C	63.73	64.00 pCt.
H	5.70	5.34 »
N	9.59	9.33 »

Phenylcarbaminsaures Pyrogallol, $C_6H_3(O.CO.NHC_6H_5)_3$.

Der Inhalt der Röhre bestand aus einem gelben Pulver, welches von einem öligen Nebenproduct nur schwer getrennt werden konnte. Das unangegriffene Phenylcyanat wurde mittelst Ligroïns entfernt, der Rückstand wiederholt aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Ich erhielt ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches bei 173° schmolz. An der Luft bräunt es sich und zeigt darnach einen höheren Schmelzpunkt. Doch kann man durch Auswaschen mit wenig Alkohol das gefärbte Oxydationsproduct entfernen. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_3(O.CO.NHC_6H_5)_3$
C	67.02	—	67.08 pCt.
H	4.63	—	4.35 »
N	9.11	8.76	8.69 »

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, von kochendem wird er unter Rückbildung von Pyrogallol zersetzt. Von Alkohol und Essigester wird er leicht, weniger leicht von Benzol, Aether und Chloroform, nicht von kalter Natronlauge aufgenommen und reducirt Silberlösung nicht. Beim Kochen in Natronlauge wird eine dunkelbraune Lösung erhalten.

Salicylaldehyd mit Phenylcyanat erhitzt ergiebt eine braune Krystallmasse, welche jedoch niemals constant schmilzt. Das Product ist schwierig umzukrystallisiren; verdünnter Alkohol erschien dafür am geeignetsten, aber auch eine mittelst Alkohols gewonnene Fraction vom Schmelzpunkte 226—227° war der Analyse zufolge ein Gemenge des Urethans mit Carbanilid. Letzteres wird vielleicht beim Zerfall des Urethans gebildet.

Ebenso erfolglos verlief der Versuch, ein Urethan aus der Salicylsäure zu bilden. Das Product wurde zur Entfernung des Phenyl-

cyanats mit Ligroïn gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt; dabei resultirte viel Carbanilid. Das zur Bildung des letzteren nöthige Wasser scheint sich aus der Salicylsäure abgespalten zu haben. Eine solche Wasserabspaltung konnte nicht stattfinden, wenn statt der freien Salicylsäure ein Aether derselben angewandt wurde. In der That ergab ein Versuch mit dem Methyläther den

Phenylcarbaminsauren Salicylmethylester,
$CH_3OOC . C_6H_4(OCO . NHC_6H_5)$.

Die Reaction tritt erst bei 160° ein. Das Gemisch gleicher Theile der Componenten erstarrte alsdann grösstentheils zu schönen, langen Nadeln, welche von der übrig gebliebenen Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt, bei 238° schmelzen und alsdann fast ohne Zersetzung sublimiren.

	Gefunden	Berechnet für $CH_3O . CO . C_6H_4O . CO . NHC_6H_5$
C	66.23	66.42 pCt.
H	5.22	4.80 »
N	5.87	5.16 »

Die Substanz zerfällt mit Salzsäure bei 200° nach der Gleichung:

$$CH_3O . OCC_6H_4(O . CO . NHC_6H_5) + 2H_2O = CH_3OH + 2CO_2 + C_6H_5OH + C_6H_5NH_2.$$

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Salicylsäure warf sich die Frage auf, ob nicht auch das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit Phenylcyanat reagirte; es ward daher Benzoësäure im geschlossenen Rohre mit Phenylcyanat auf 100° erhitzt. Dabei trat nur etwas Carbanilid auf, welches gewiss dem neben Benzoësäureanhydrid entstandenen Wasser seinen Ursprung verdankt.

Die beiden isomeren Naphtole reagiren ähnlich wie das Phenol mit Phenylcyanat unter Bildung zweier isomeren Urethane

Phenylcarbaminsaures α-Naphtol, $C_{10}H_7O . CO . NHC_6H_5$.

Nach dem üblichen Verfahren erhielt ich aus Alkohol nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 178.5°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7O . CO . NHC_6H_5$
C	77.32	77.57 pCt.
H	5.24	4.94 »
N	5.98	5.32 »

Phenylcarbaminsaures β-Naphtol, $C_{10}H_7O . CO . NHC_6H_5$.

Die Rohmasse wurde zuerst mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem umkrystallisirt. Blätter, welche bei 155° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7O . CO . NC_6H_5$
C	77.18	77.57 pCt.
H	5.32	4.94 »
N	5.61	5.32 »

Beide Naphtolderivate sind in Alkohol, Essigester, Aether, Chloroform und Benzol, das β-Derivat ausserdem etwas in Ligroïn löslich.

Phenylcarbaminsaures Eugenol,
$(C_3H_5)(CH_3O) . C_6H_3 . OCONHC_6H_5$,

entstand durch 10stündiges Erhitzen der Componenten auf 100°, doch war viel Eugenol und Phenylcyanat der Reaction entgangen. Ersteres wurde durch Auspressen der Krystallmasse entfernt, letzteres mittelst eines trockenen Luftstroms aus der bei 100° geschmolzenen Substanz verjagt. Aus Ligroïn krystallisirt diese Verbindung in Nadeln vom Schmelzpunkt 95.5°, löst sich in Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroïn, und sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$
C	72.17	72.08 pCt.
H	6.27	6.01 »
N	5.41	4.95 »

Ich versuchte schiesslich die Einwirkung des Phenylcyanats auf ein Thiophenol. Auf ein Mercaptan der Fettreihe hat Hofmann bereits ein Isocyanat wirken lassen und die Bildung des Aethylcarbaminthionsäureäthylesters, $C_2H_5S . CO . NHC_2H_5$, beobachtet[1]). Das isomere äthylthiocarbaminsaure Aethyl, $C_2H_5O . CS . NHC_2H_5$, bereitete er aus Aethylsenföl und Weingeist[2]) und hat die analoge Reaction auch mit dem Allyl-[3]) und Phenylsenföl[4]) vorgenommen.

Phenylcarbaminthionsäurephenylester,
$C_6H_5S . CO . NHC_6H_5$.

Phenylmercaptan ward bei 100° 15 Stunden lang in einer geschlossenen Röhre der Einwirkung des Phenylcyanats ausgesetzt. Die erhaltenen nadelförmigen Krystalle wurden ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie riechen schwach nach Phenylmercaptan und schmelzen bei 125°. Auch diese Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Ligroïn.

---

[1]) Diese Berichte II, 118.
[2]) Diese Berichte II, 117.
[3]) Diese Berichte II, 119.
[4]) Diese Berichte II, 120.

Beim Erhitzen wird die Substanz nur theilweise zersetzt, theilweise sublimirt sie; sie oxydirt sich nicht so leicht wie das Mercaptan, reducirt merklich weder Eisenchlorid noch Kaliumbichromat und entfärbt Chamäleonlösung beim Kochen. In Schwefelsäure lösen sich die Krystalle auf; beim Erwärmen zeigt sich dieselbe blaue Färbung, welche Baumann und Preusse[1]) am Phenylmercaptan wahrnahmen.

---

485. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids (II).

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DCIV; vorgetragen vom Verf.)

I. Einwirkung des Ammoniaks und Aethylamins auf Benzylidenphtalid.

Nach den früheren Mittheilungen[2]) über vorliegenden Gegenstand wirkt Ammoniak auf Benzylidenphtalid unter Wasseraustritt gemäss der Gleichung

$$C_{15}H_{10}O_2 + NH_3 - H_2O = C_{15}H_{11}NO \text{ (Phtalimidylbenzyl),}$$

während es sich mit Aethylamin ohne Abgabe von Wasser nach der Gleichung

$$C_{15}H_{10}O_2 + NH_2C_2H_5 = C_{17}H_{17}NO_2$$

zum Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure vereinigt.

Aus diesen Ergebnissen konnte man schliessen, dass dem Phtalimidylbenzyl die Formel

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} C \diagdown CH_2 . C_6H_5 \\ \quad\diagdown N \\ CO \diagup \end{matrix}\right. \text{ (I), und nicht } C_6H_4\left<\begin{matrix} C = CH . C_6H_5 \\ \quad\diagdown NH \\ CO \diagup \end{matrix}\right. \text{ (II)}$$

zukomme; wäre nämlich die letztere Formel richtig, so hätte aus Aethylamin und Benzylidenphtalid unter Wasseraustritt voraussichtlich eine Verbindung entstehen müssen, welche statt Imid (NH) die Gruppe (NC_2H_5) enthält.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nunmehr gezeigt, dass die verschiedene Wirkung des Ammoniaks resp. Aethylamins auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist; wie die nachstehende Untersuchung lehrt, giebt nämlich Ammoniak resp. Aethylamin zunächst in alkoholischer Lösung das Amid resp. Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure, und diese beiden Verbin-

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chem. V, 321.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1257.

dungen verlieren erst unter dem Einfluss wasserentziehender Körper, z. B. des Eisessigs, der zum Umkrystallisiren benutzt wurde, die Elemente des Wassers, indem Phtalimidylbenzyl resp. methylirtes Phtalimidylbenzyl entsteht. Hiernach verdient die Formel II vor der Formel I den Vorzug, und es erscheint zweckmässig, die Bezeichnung Phtalimidylbenzyl mit dem Namen Benzalphtalimidin zu vertauschen:

$$C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CO} \rangle NH; \qquad C_6H_4 \langle {C = CHC_6H_5 \atop CO} \rangle NH$$

Phtalimidin[1] Benzalphtalimidin

Auch die bereits früher beschriebenen und später zu erwähnenden Reactionen des Benzalphtalimidins sind mit der neuen Formulirung ebenso gut und zum Theil besser vereinbar: im Verhalten gegen Untersalpetersäure tritt z. B. die Analogie zwischen Benzalphtalimidin und Benzylidenphtalid deutlicher hervor (s. unten).

Endlich sei im Voraus erwähnt, dass auch aus einem anderen Phtalidabkömmling, der Phtalylessigsäure, durch Einwirkung des Methylamins Verbindungen gewonnen worden sind, die ebenfalls als Abkömmlinge des Phtalimidins erscheinen (vergl. die folgende Abhandlung).

Benzylidenphtalid und Ammoniak. Wird das Gemisch von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak[2] nach 2—3 stündiger Digestion bei 100° durch Kochen von Ammoniak befreit und die concentrirte Lösung stehen gelassen, so erstarrt sie zu einem Brei schneeweisser, feiner Nadeln, welche sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, ferner in kochendem Wasser lösen und unter vorangehender Sinterung bei 165—166° schmelzen; sie gaben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.31	75.48	—	pCt.
H	5.44	5.71	—	»
N	5.86	—	6.28	»

Es liegt also Desoxybenzoïncarbonsäureamid,

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO.CH_2.C_6H_5 \\ CO.NH_2 \end{array} \right. ,$$

vor, welches nach folgender Gleichung enstanden ist:

$$CO \left\{ \begin{array}{c} C_6H_4 \\ O \end{array} \right\} C:CH.C_6H_5 + NH_3$$
$$= C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO.NH_2.$$

[1]) Gräbe, diese Berichte XVIII, 1408.

[2]) vgl. diese Berichte XVIII, 1257.

Löst man das Amid in siedendem Eisessig und fügt siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, so scheiden sich die gelben, bei 182—183° schmelzenden Blättchen des Benzalphtalimidins (Phtalimidylbenzyls) ab. Die nämliche Verbindung erhält man, wenn man das Amid in concentrirter Schwefelsäure löst, 24 Stunden stehen lässt, dann in Wasser giesst und die Fällung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Beim Kochen mit Natronlauge geht das Amid zunächst in Lösung, später fällt ein Theil als Benzalphtalimidin aus, während der andere unter Ammoniakabgabe als Desoxybenzoïncarbonsäure in Lösung verbleibt. Erhitzt man das Amid über seinen Schmelzpunkt, so entweicht Wasser und Ammoniak, es entsteht also offenbar Benzalphtalimidin und Benzylidenphtalid; ersteres wurde im Rückstand nachgewiesen.

Eine Auflösung molekularer Mengen von Amid und Brom in trockenem Chloroform entfärbt sich durch gelindes Erwärmen; dabei scheidet sich unter dem Chloroform an den Gefässwandungen eine Wasserschicht ab, Bromwasserstoff entweicht, und der nach Verdunsten der Lösung verbleibende Rückstand stellt nach Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, bei 210° schmelzende Nadeln von Brombenzalphtalimidin, $C_{15}H_{10}NOBr$ (= Phtalimidylbrombenzyl[1])), dar,

	Berechnet	Gefunden
Br	26.67	26.73 pCt.

deren Entstehung durch die Gleichung

$$C_{15}H_{13}NO_2 + Br_2 = C_{15}H_{10}NOBr + H_2O + HBr$$

zu geben ist.

Benzylidenphtalid und Aethylamin vereinigen sich beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung, wie früher gezeigt, zum Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure, $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_4 . CO . NHC_2H_5$ vom Schmelzpunkt 139—140°. Man kann statt der alkoholischen Aethylaminlösung mit gleichem Erfolge auch 33procentige, wässerige Lösung, welche man mit ca. 5 Volumen Alkohol vermischt, anwenden. Löst man das Aethylamid in siedendem Eisessig und fügt dann siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, so fallen beim Erkalten Oeltröpfchen, welche nach längerem Stehen (24 Stunden) erstarren; die Substanz schiefst aus verdünntem, lauem Alkohol in wohlausgebildeten Blättchen an, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Chloroform, Alkohol und Benzol, sintert gegen 70° und schmilzt bei 75—77°.

Den Analysen zufolge

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$	Gefunden I.	II.	III.	
C	81.93	82.19	82.02	—	pCt.
H	6.02	6.28	6.19	—	»
N	5.62	—	—	5.82	»

[1]) Diese Berichte XVIII, 1260.

ist der neue Körper nach der Formel $C_{17}H_{15}NO$ zusammengesetzt, unterscheidet sich also durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers vom Aethylamid, $C_{17}H_{17}NO_2$, ist mithin in analoger Weise wie Benzalphtalimidin aus Desoxybenzoïncarbonsäureamid entstanden und daher aufzufassen als

$$\text{Benzalphtaläthimidin, } C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{=}{=}CH\,.\,C_6H_5 \\ \big\rangle NC_2H_5 \\ CO \end{array}\right. .$$

Um in dem vorliegenden Körper die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen nachzuweisen, wurde er mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und stehen gelassen, wobei zunächst eine zähe Masse entstand, welche nach 24 Stunden in glänzende Kryställchen übergegangen war; selbige waren indess nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. Im Bromdampfe zerfliesst Benzalphtalimidin zu einer rothen, zähen Flüssigkeit, welche an der Luft in einen gelben Firniss übergeht.

Der Versuch, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Benzalphtalimidin zur vorliegenden Aethylverbindung zu gelangen, blieb erfolglos; selbst bei 200° fand keine Reaction statt.

II. Einwirkung der Untersalpetersäure auf Benzylidenphtalid und einige andere ungesättigte Verbindungen.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine benzolische Lösung von Benzylidenphtalid entsteht, wie früher[1]) gezeigt wurde, eine Verbindung, welche sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt der Elemente N_2O_4 unterscheidet, und welche vorläufig als Dinitrobenzylidenphtalid bezeichnet worden ist[2]).

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1251.

[2]) Der Name »Dinitrobenzylidenphtalid« ist insofern nicht richtig gewählt, als die Verbindung nicht durch Substitution, sondern durch Addition von $2NO_2$ aus dem Benzylidenphtalid hervorgegangen ist: man müsste sie also im Hinblick auf die vorläufige Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C(NO_2)\,.\,CH(NO_2)\,.\,C_6H_5 \\ \big\rangle O \\ CO \end{array}\right.$$

vielmehr »Dinitrobenzylphtalid« nennen. Es scheint aber überflüssig, schon jetzt den Namen zu ändern, wo es noch unentschieden ist, ob ein Dinitroproduct vorliegt; denn das eine Stickstoffatom (d. h. das im Phtalylrest befindliche) tritt schon beim Kochen mit Alkalilösung resp. Eisessig in Form von HO.NO aus, scheint also nicht in Form von $(O{=}N{=}O)^I$ sondern als $(O{-}N{=}O)^I$ vorhanden zu sein. Das zweite Stickstoffatom, d. h. dasjenige, welches im sogenannten Nitrobenzylidenphtalid noch verblieben ist, sollte zwar,

Dies Resultat erscheint auffällig, da Tönnies[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Verbindungen, z. B. Anethol, Furfurbutylen, Phenylbutylen Addition von N_2O_3 beobachtete.

Die Aufnahme von 2 NO_2 ist dagegen von Guthrie[2]) am Amylen und von Semenoff[3]) am Aethylen wahrgenommen worden, als diese Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure in Berührung kamen.

Nun enthielt zwar die von mir benutzte salpetrige Säure, da sie aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35 bereitet worden war, ursprünglich keine Untersalpetersäure[4]), sie konnte aber in Berührung mit der benzolischen Lösung des Benzylidenphtalids in Untersalpetersäure zerfallen sein: diese Annahme erscheint in der That zulässig, da es gelang, Dinitrobenzylidenphtalid aus Untersalpetersäure und Benzylidenphtalid darzustellen. Im Anschluss an diesen Versuch, welcher das Dinitrobenzylidenphtalid seiner Bildung nach dem Amylennitrit Guthrie's und dem Aethylennitrit Semenoff's an die Seite stellt, wurden ähnliche ungesättigte Verbindungen der analogen Behandlung unterzogen.

1. Benzylidenphtalid in benzolischer Lösung zeigt, wenn man die durch Calcination von Bleinitrat entwickelte Mischung von Untersalpetersäure und Sauerstoff einleitet — welche auch bei den später zu beschreibenden Versuchen in Anwendung kam — dieselben Erscheinungen, wie sie gelegentlich der Einwirkung von salpetriger Säure (S. 1251 dies. Jahrg.) beschrieben wurden, nur ist die gesättigte Lösung nicht grün sondern rothbraun gefärbt. Die Isolirung des Dinitrobenzylidenphtalids geschah genau ebenso, wie am angegebenen Orte. Zur Gewinnung grösserer Mengen der Substanz ist übrigens der bequemeren Darstellung halber die salpetrige Säure der Untersalpetersäure vorzuziehen.

---

da die Lösung des letzteren in Alkali auf Säurezusatz Phenylnitromethan, $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$, liefert, in der That als Nitrogruppe vorhanden sein; doch spricht andrerseits die überraschende Leichtigkeit, mit welcher dies zweite Stickstoffatom bei der Behandlung des Nitrobenzylidenphtalids mit Phosphor und kochender Jodwasserstoffsäure als Ammoniak (s. unten) eliminirt wird' eher für die Gruppirung (O—N=O), d. h. für einen Salpetrigäther, wogegen aber wiederum die Unfähigkeit des Mononitroproductes beim Kochen mit Alkali seinen Stickstoff als Salpetrigsäure abzugeben, angeführt werden kann.

Die weiter unten zu erwähnenden N_2O_4-Additionsproducte, deren Constitution voraussichtlich derjenigen des Dinitrobenzylidenphtalids analog ist, mögen Dinitrüre genannt werden.

[1]) Diese Berichte XI, 1511; XIII, 1845; Tönnies und Staub, XVII, 850.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 116, 247; 119, 83.

[3]) Zeitschr. Chem. Pharm. 7 (1864), 137.

[4]) Lunge, Diese Berichte XI, 1641.

2. Stilben, $C_6H_5 . CH : CH . C_6H_5$. Eine Lösung von Stilben in 5 Theilen Benzol erwärmt sich beim Durchleiten von Untersalpetersäure und erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen. Sie sind schwer in heissem Alkohol, besser in heissem Eisessig löslich und schiessen aus letzterem in glasglänzenden, langen Nadeln an, welche erst um 300° langsam unter Grünfärbung und Entwicklung nitröser Gase schmelzen und sich gleichzeitig verflüchtigen.

Den Analysen zufolge liegt vor

Stilbendinitrür, $(C_6H_5)_2 : C_2H_2 : (N_2O_4)$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.76	61.57	—	pCt.
H	4.41	4.64	—	»
N	10.29	—	10.24	»

Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

3. Zimmtsäure. Man löst die Säure in 5 Theilen trockenem, siedendem Benzol, lässt erkalten und leitet Untersalpetersäure durch den Krystallbrei, welcher dabei unter freiwilliger Erwärmung in eine klare Lösung übergeht. Dieselbe scheidet nach einiger Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, wasserklare Krystalle ab, welche man nach 1—2 Stunden abfiltrirt und mit Benzol auswäscht, da sie bei längerer Berührung mit der Mutterlauge langsam wieder verschwinden würden. Die Krystalle schmelzen auf dem Wasserbad unter Aufschäumen und zerfallen auch nach wenigen Stunden unter Gasentwickelung und Hinterlassung eines zähen Harzes, wenn man sie behufs Trocknung über Schwefelsäure stellt.

Eine Analyse des Körpers liess sich daher nicht vornehmen, allein aus seinem Verhalten kann man mit einiger Gewissheit die Zusammensetzung erschliessen.

Werden nämlich die Krystalle mit Wasser übergossen, so gehen sie unter Entwickelung von Kohlensäure und braunen Gasen in eine gelbe, krystallinische Materie über, welche aus lauwarmem, wässerigem Alkohol in prächtigen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58° anschiesst, mit Wasserdampf flüchtig ist, stechend riecht, bei der Analyse auf die Formel $C_8H_7NO_2$ stimmt:

	Ber. für $C_8H_7NO_2$	Gefunden
C	64.43	64.70 pCt.
H	4.70	4.91 »

kurzum Phenylnitroäthylen, (Nitrostyrol) $C_6H_5 . CH : CHNO_2$ darstellt[1]).

[1]) Priebs, Diese Berichte XVI, 2591: Erdmann, Diese Berichte XVII, 412.

Die nämliche Zersetzung wird beobachtet, wenn man die weissen Krystalle mit Alkohol übergiesst: Kohlensäure entweicht, Nitrostyrol bleibt im Alkohol gelöst, nur werden keine nitrösen Gase frei, da sie auf den Alkohol reagiren.

Der Zerfall der weissen Krystalle berechtigt zu der Annahme, dass Zimmtsäuredinitrür, $C_6H_5 . C_2H_2(N_2O_4)CO_2H$, vorliegt, und von ihrem Zerfall giebt alsdann folgende Gleichung Rechenschaft:

$$C_6H_5 . C_2H_2(N_2O_4) . CO_2H = CO_2 + HNO_2 + C_6H_5 . C_2H_2 . NO_2.$$

Das Dinitrür scheint bei niedriger Temperatur beständiger zu sein, seine Analyse gelingt daher vielleicht im Winter.

Um die Art der Bindung des Stickstoffs in den vorangehend erwähnten N_2O_4-Additionsproducten zu ermitteln, sollen dieselben der Reduction unterworfen werden, und zwar zunächst das Amylennitrit, $C_5H_{10}(NO_2)_2$, welches am leichtesten zu beschaffen ist; es findet sich die Angabe (Beilstein, Handb. org. Chem., 329), dass selbiges durch Zinn und Salzsäure allen Stickstoff als Ammoniak verliert.

Sehr wahrscheinlich ist der Bildung des Phenylnitroäthylens, wie sie Erdmann[1]) bei Einwirkung salpetriger Säure auf Zimmtsäure beobachtete, die Entstehung des Dinitrürs vorangegangen.

III. *Einwirkung von Untersalpetersäure resp. salpetriger Säure auf Benzalphtalimidin und Desoxybenzoïncarbonsäureamid.*

Wie in der vorigen Abhandlung (S. 1261) mitgetheilt wurde, entstehen beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine benzolische Lösung von Benzalphtalimidin (Phtalimidylbenzyl) zwei Körper: $C_{15}H_{12}N_2O_4$ und $C_{15}H_{10}N_2O_3$. Weitere Versuche haben gezeigt, dass dieselben Verbindungen bequemer aus dem Desoxybenzoïncarbonsäureamid (statt aus Benzalphtalimidin) in der nämlichen Weise erhalten werden können; beispielsweise wurden aus 9 g Amid in ca. 50 g Benzol gewonnen 4.5 g $C_{15}H_{12}N_2O_4$ und 2.5 g $C_{15}H_{10}N_2O_3$.

Es ergab sich ferner, dass man die nämlichen Substanzen auch erhält, wenn man statt der salpetrigen Säure Untersalpetersäure in Anwendung bringt.

Nitrobenzalphtalimidin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = CNO_2 . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad \rangle NH \\ CO \end{matrix}\right. = C_{15}H_{10}N_2O_3,$$

(= Phtalimidylnitrobenzyl l. c.). Um die Bildung des genannten Körpers aus Benzalphtalimidin zu verstehen, kann man annehmen, dass ähnlich wie beim Benzylidenphtalid, Stilben u. s. w. (siehe das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 327.

Vorangehende) zunächst ein Molekül N_2O_4 unter Lösung der Doppelbindung fixirt wird, und dass darauf die Elemente der salpetrigen Säure austreten:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5 \\ CO \end{matrix}\rangle NH - HNO_2$$

$$= C_6H_4\langle\begin{matrix} C=C(NO_2).C_6H_5 \\ CO \end{matrix}\rangle NH \;.$$

Für diese neue Formel[1]) des Nitrobenzalphtalimidins gegenüber der alten spricht ferner eine weiter unten zu beschreibende Umsetzung. Der Entstehung des Nitrobenzalphtalimidins aus dem Amid der Desoxybenzoïncarbonsäure geht höchst wahrscheinlich die Bildung des Benzalphtalimidins voraus.

Wirkung der Natronlauge auf Nitrobenzalphtalimidin. Nitrobenzalphtalimidin löst sich beim Erwärmen in heisser, verdünnter Natronlauge unter vorübergehender Rothfärbung auf; Säurezusatz ruft in der entstandenen, hellgelben Lösung zunächst Trübung dann einen pulverigen Niederschlag hervor, welcher aus feinen, schwefelgelben Kryställchen besteht, bei ca. 145° zu sintern beginnt, zwischen 147—150° unter Aufschäumen schmilzt und darnach wieder erstarrt. Die neue Verbindung ist eine Säure, sie löst sich leicht in Ammoniak und fixem Alkali und treibt aus Carbonaten, z. B. Baryumcarbonat, Kohlensäure aus. Aus den Elementaranalysen der Säure und noch besser aus denjenigen ihrer Salze ergiebt sich, dass sie aus dem Nitrobenzalphtalimidin durch Aufnahme eines Moleküls Wasser, also nach folgender Gleichung gebildet ist:

$$C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O = C_{15}H_{12}N_2O_4.$$

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	63.38	62.05	—	62.55	pCt.
H	4.23	4.71	—	4.66	»
N	9.86	—	9.81	—	»

Die neue Säure, Nitrobenzalphtalimidinsäure, wurde mit Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat gekocht und die resultirende, filtrirte, gelbe Lösung zur Krystallisation hingestellt; es schied sich ein Baryumsalz in gelben, langen, beiderseitig zugespitzten Nadeln resp. derben, kurzen Prismen ab, welche bei 100° unter Wasserverlust

---

[1]) Da sich Nitrobenzalphtalimidin in Nitrobenzylidenphtalid überführen lässt (s. u.), so sprechen die Gründe, welche für die Existenz einer Nitrogruppe in der letzteren Verbindung angeführt wurden (vergl. die Note S. 2436) auch für die Annahme der Nitrogruppe im erstgenannten Körper.

rothgelb wurden, ohne ihre Wasserlöslichkeit einzubüssen; das Salz hat die Formel $C_{15}H_{11}N_2O_4ba + 3^1/_2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	15.20	15.72 pCt.
Baryum	16.53	16.61 »

Aus einer Lösung des Baryumsalzes wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen und im Filtrat das Baryum als Sulfat bestimmt; als Gewichtsverhältniss von Baryumsulfat zu Säure wurde

gefunden 0.4104, berechnet 0.4102.

Aus der Lösung des Baryumsalzes fällt auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz $C_{15}H_{11}N_2O_4Ag$ als schwerlösliches, gelblichweisses, mikrokrystallinisches Pulver, dessen Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_2O_4Ag$	Gefunden
Ag	27.62	27.30 pCt.

Lässt man das trockene Silbersalz 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Jodäthyl in Berührung und kocht das Reactionsproduct mit Alkohol aus, so bleibt Jodsilber zurück, und aus der Lösung scheiden sich beim Stehen schwefelgelbe, ringsum ausgebildete, derbe Krystallkörner ab, welche bei 154—155° schmelzen, bald darauf aufschäumen und dann zu Krystallen erstarren, um erst gegen 200° wieder zu schmelzen (Rückbildung von Nitrobenzalphtalimidin); die Krystallkörner stellen der Analyse zufolge den Aether der Nitrobenzalphtalimidinsäure $C_{15}H_{11}N_2O_4 . C_2H_5$ dar:

	Berechnet	Gefunden
C	65.39	65.70 pCt.
H	5.13	5.44 »

Versucht man in analoger Weise aus Jodmethyl den Methyläther der Säure zu bereiten, so erhält man lediglich Nitrobenzalphtalimidin: der Methyläther scheint also sehr leicht in letzteres und Methylalkohol zu zerfallen.

In Berührung mit Acetylchlorid geht die Säure in Nitrobenzalphtalimidin zurück. Die Entstehung und Constitution der Nitrobenzalphtalimidinsäure lässt sich folgendermassen veranschaulichen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = C(NO_2) . C_6H_5 \\ \quad\quad \rangle NH \\ CO \end{matrix}\right. + H_2O$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(NH_2) : C(NO_2) . C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}\right. \quad (I)$$

während nach der früher aufgestellten Formel des Nitrobenzalphtal-

imidins (diese Berichte S. 1262) der Vorgang wie folgt aufzufassen wäre:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C = CH(NO_2).C_6H_5\\ \qquad\quad >N\\ CO\end{array}\right. + H_2O$$

$$= \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(NH).CH(NO_2).C_6H_5\\ COOH\end{array}\right. \qquad (II)$$

Für die Formel I, nach welcher die Säure als eine Amidoverbindung aufzufassen ist, spricht jedoch die folgende Reaction.

Uebergiesst man die Säure mit Benzol und leitet salpetrige Säure durch die Flüssigkeit, so tritt unter Aufschäumen Erwärmung und Lösung ein, Wasserstreifen erscheinen an den Gefässwandungen und beim Verdunsten der gelben Benzollösung bleibt Nitrobenzylidenphtalid zurück; dieses Resultat erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass durch die salpetrige Säure die Amidogruppe der Nitrosäure zunächst in die Hydroxylgruppe verwandelt, und darnach aus letzterer und der Carboxylgruppe — beide befinden sich in Orthostellung zu einander — die Elemente des Wassers unter Bildung eines inneren Anhydrides ausgetreten sind; der Verlauf findet demnach in folgenden Gleichungen seinen Ausdruck:

$$2\,C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(NH_2):C(NO_2)C_6H_5\\ COOH\end{array}\right. + N_2O_3$$

$$= N_4 + H_2O + 2\,C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH):CH(NO_2)C_6H_5\\ COOH\end{array}\right.$$

$$= N_4 + 2\,H_2O + 2\,C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C = C(NO_2)C_6H_5\\ \qquad >O\\ CO\end{array}\right.$$

Nitrobenzylidenphtalid.

Oxynitrobenzylphtalimidin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C - (OH).CH(NO_2)C_6H_5\\ \qquad >NH\\ CO\end{array}\right. = C_{15}H_{12}N_2O_4.$$

Die neben dem Nitrobenzalphtalimidin auftretende Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_4$ (s. o. und Seite 1261) stellt ein farbloses, aus wohl ausgebildeten, wasserklaren Rhomben resp. Blättchen bestehendes Pulver dar; es wird in besonders schönen Krystallen erhalten, wenn man während des Durchleitens der salpetrigen oder Untersalpeter-Säure nicht stark kühlt, sondern die Flüssigkeit sich soweit erwärmen lässt, dass Lösung eintritt, wonach unmittelbar die Abscheidung der farblosen Krystalle erfolgt. Die Verbindung ist voraussichtlich im Sinne

folgender Gleichungen aus dem hypothetischen N_2O_4-Additionsproduct des Benzalphtalimidins entstanden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(NO_2).CH(NO_2)C_6H_5\\ CO-\!-NH\end{array}\right. + H_2O$$

$$= HNO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH).CH(NO_2)C_6H_5\\ CO-\!-NH\end{array}\right.$$

Eine Verbindung von zuletztstehender Formel kann man als Oxynitrobenzylphtalimidin bezeichnen. Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des Körpers lassen sich mit der angenommenen Constitutionsformel bequem in Einklang bringen.

Kocht man die Verbindung mit Wasser, so zerfällt sie glatt in Nitromethylbenzol, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, und in Phtalimid, welches im Kolben zurückbleibt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH).CH(NO_2).C_6H_5\\ CO-\!-NH\end{array}\right.$$

$$= C_6H_4<\begin{array}{c}CO\\ CO\end{array}>NH + CH_2(NO_2)C_6H_5 .$$

Die nämliche Umsetzung vollzieht sich, wenn man den Körper in siedendem Alkohol löst. Dieselben Zersetzungsproducte wurden ferner neben beträchtlichen Mengen Harz beobachtet, als man die Substanz beträchtlich über ihren Schmelzpunkt erhitzte.

Mit Acetylchlorid übergossen, geht das Oxynitrobenzylphtalimidin nach und nach unter freiwilliger Erhitzung mit gelber Farbe in Lösung; bald darauf fallen schön ausgebildete Krystalle von Nitrobenzalphtalimidin aus, deren Menge sich durch Zusatz von Alkohol noch erhöht; die Reaction findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH).CH(NO_2)C_6H_5\\ CO-\!-NH\end{array}\right. - H_2O$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}{=}C(NO_2)C_6H_5\\ CO-\!-NH\end{array}\right. .$$

IV. *Reduction von Derivaten des Benzylidenphtalids.*

1. Benzylidenphtalid. Durch Erhitzen von *o*-Desoxybenzoïncarbonsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 190° erhält man, wie bereits früher gezeigt [1]) *o*-Dibenzylcarbonsäure, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 . CO_2H$, welche übrigens, was in jener Arbeit anzuführen

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1020.

vergessen wurde, bei 130—131.5° schmilzt. Dieselbe Säure lässt sich bequemer bereiten, indem man Benzylidenphtalid mit etwa 1 Theil rothem Phosphor und ca. 5 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 1 Stunde lang am Rückflusskühler kocht, darnach den Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, filtrirt und das Ungelöste mit Ammoniak erwärmt; der überschüssige Phosphor bleibt zurück, während Dibenzylcarbonsäure in Lösung geht; sie wird durch Säure abgeschieden. Die Reduction verläuft also wie folgt:

$$C_6H_4\begin{cases} C{=}CH\,.\,C_6H_5 \\ \quad\diagdown \\ CO{-}O \end{cases} + H_4 = C_6H_4\begin{cases} CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5 \\ COOH \end{cases}.$$

2. Brombenzylidenphtalid, $C_6H_4\begin{cases} C{=}CBr\,.\,C_6H_5 \\ \quad\diagdown \\ CO{-}O \end{cases}$. Wenn man Benzylidenphtaliddibromür schmilzt, so entweicht, wie bereits erwähnt, neben Bromwasserstoff etwas Brom [1]). Der Versuch wurde nunmehr quantitativ ausgeführt in der Art, dass die Erhitzung [auf 145°, schliesslich 180°] in einem U-rohr vor sich ging und die entwickelten Gase durch einen trockenen Luftstrom in einen Kaliapparat übergetrieben wurden. Die Gewichtsabnahme des U-rohres, ebenso wie die Gewichtszunahme des Kaliapparates gaben übereinstimmend 21.48 pCt. [auf angewandte Substanz bezogen], während sich 21.20 pCt. als Gewichtsverlust berechnet, wenn 1 HBr aus $C_{15}H_{10}O_2Br_2$ austritt. Das freie Brom wurde im Inhalt des Kaliapparates nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit Natriumhyposulfit titrimetrisch bestimmt und nur zu etwa $^1/_{30}$ des Gesammtgewichtsverlustes, d. h. zu ca. 0.67 pCt. gefunden: der nach dem Schmelzen verbliebene Rückstand ist also im Wesentlichen Brombenzylidenphtalid $C_{15}H_9O_2Br = C_{15}H_{10}O_2Br_2 - HBr$ und besitzt die oben angegebene Constitution. Die Verbindung schmilzt im rohen Zustand unscharf etwa um 160°, sie lässt sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen, scheint sich vielmehr dabei zu zersetzen, wie der beständig schwankende Schmelzpunkt der resultirenden Producte erkennen lässt.

Dieses Brombenzylidenphtalid geht wie Benzylidenphtalid (s. o.) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (6 Theilen) und rothem Phosphor (1 Theil) in *o*-Dibenzylcarbonsäure über.

3. Brombenzalphtalimidin (= Phtalimidylbrombenzyl; vergl. diesen Jahrg. S. 1260) giebt ebenso wie die vorangehende Verbindung beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (10 Theilen) und rothem

[1]) Vergl. diese Berichte XVII, 2527.

Phosphor (1 Theil) Brom ab und verwandelt sich in Benzylphtalimidin[1]) nach der Gleichung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = CBrC_6H_5 \\ CO - NH \end{matrix}\right. + H_4 = HBr + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH - CH_2 . C_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right\rangle NH .$$

4. Nitrobenzalphtalimidin wird unter denselben Bedingungen gleichfalls in Benzylphtalimidin[1]) übergeführt.

5. Nitrobenzylidenphtalid. Da, wie unter 2. gezeigt wurde, Brombenzylidenphtalid durch Reduction in Dibenzylcarbonsäure und Bromwasserstoff übergeht, lag die Vermuthung nahe, dass Nitrobenzylidenphtalid unter den nämlichen Bedingungen dieselbe Säure neben den Reductionsproducten der salpetrigen Säure liefern würde. Der Versuch führte indess zu einem anderen Resultat.

Trägt man ein Gemisch von 10 Theilen Nitrobenzylidenphtalid und 5 Theilen rothem Phosphor portionsweise in 40 Theile erhitzte Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) ein, so erfolgt jedesmal heftige Reaction unter Aufschäumen; nachdem alles eingetragen, kocht man das Gemisch noch 1 Stunde am Luftkühlrohr, lässt erkalten, decantirt die wässrige Flüssigkeit vom zähen Oel, welches den überschüssigen Phosphor enthält, kocht letzteres mit dem etwa 15fachen Volumen Alkohol, filtrirt die alkoholische Lösung vom Phosphor ab und engt sie auf ein kleines Volumen ein; beim Erkalten und Reiben gesteht die braune Lösung zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit wasserhaltigem Alkohol so lange abwäscht, bis das Filtrat farblos erscheint. Die auf dem Filter verbliebene weisse Masse erhält man durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol in farblosen, platten Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn lösen, bei 90—91° schmelzen und die Formel $C_{15}H_{10}O_2$ aufweisen.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$		Gefunden
C	81.08	80.80 pCt.
H	4.50	4.68 »

Die Substanz ist mithin isomer mit dem Benzylidenphtalid und möge daher den Namen

Isobenzylidenphtalid, oder kürzer Isobenzalphtalid

erhalten; auch im Verhalten stellt sie sich ihrem Isomeren an die

[1]) Diese Verbindung wurde früher (diese Berichte XVIII, 1263) Benzylphtalidin genannt, muss aber in Folge der abgeänderten Nomenclatur Gräbe's (diese Berichte XVIII, 1408) als Benzylphtalimidin, und ihr Nitrosoderivat als Benzylnitrosophtalimidin (statt Benzylnitrosophtalidin) bezeichnet werden.

Seite; sie ist ebenfalls ein Lacton und besitzt, wie die nachstehend beschriebenen Umsetzungen erkennen lassen, die Constitution

$$C_6H_4\begin{cases} CH = C \,.\, C_6H_5 \\ COO \end{cases}.$$

Da neben dem Isobenzalphtalid Ammoniak bei der Reduction des Nitrobenzylidenphtalids entsteht, so ergiebt sich für die Reaction folgende Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} C = C(NO_2)C_6H_5 \\ CO - O \end{cases} + H_8$$
$$= C_{15}H_{10}O_2 + 2H_2O + NH_3.$$

Erhitzt man ein Gemisch von je 1 Theil Isobenzalphtalid und rothem Phosphor mit 6 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) $2^1/_2$ Stunden auf 200°, verdünnt den Rohrinhalt darnach mit Wasser und extrahirt den unlöslichen Antheil mit Ammoniak, so geht in die Lösung Dibenzyl-*o*-carbonsäure (Schmp. 130—131.5°), deren Identität ausserdem durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt wurde:

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2Ag$	Gefunden
Ag	32.43	32.50 pCt.

Die Reduktion verläuft also folgendermassen:

$$C_6H_4\begin{cases} CH = C \,.\, C_6H_5 \\ COO \end{cases} + H_4 = C_6H_4\begin{cases} CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ COOH \end{cases}.$$

Isobenzalphtalid ist unlöslich in Ammoniak und in kalten, fixen Alkalilösungen; kocht man es jedoch mit einer Lösung von fixem Alkali, so löst es sich schliesslich, und wenn man nunmehr Salzsäure hinzufügt, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei haarfeiner, blendend weisser Nadeln; selbige sind leicht löslich in Alkohol und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirbar, beginnen bei etwa 140° zu sintern, schmelzen bei 162—163° und schäumen bald darnach auf. Die Substanz hat die Formel $C_{15}H_{12}O_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.92 pCt.
H	5.00	5.41 » ,

sie ist mithin durch Aufnahme eines Moleküls Wasser aus dem Isobenzalphtalid entstanden:

$$C_6H_4\begin{cases} CH = C \,.\, C_6H_5 \\ COO \end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} CH : C(OH) \,.\, C_6H_5 \\ COOH \end{cases}$$
$$= C_6H_4\begin{cases} CH_2 \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \\ COOH \end{cases}.$$

Hiernach erscheint sie als eine Carbonsäure des Desoxybenzoïns, und zwar soll sie als

β-Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure,

$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4 . COOH$,

bezeichnet werden, da bereits eine andre Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure

$C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_4 . COOH$ [1])

vom Schmelzpunkt 74—75°, die zum Unterschied das Präfix α erhalten mag, bekannt ist.

Die neue Verbindung zeigt alle Eigenschaften einer Säure, sie löst sich leicht in Ammoniak und fixem Alkali, geht beim Kochen mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat in Lösung, und diese Lösung giebt mit Silbernitrat ein Silbersalz als flockigen Niederschlag, welcher bei der Analyse folgenden Silbergehalt zeigte:

	Ber. für $C_{15}H_{11}AgO_3$	Gefunden
Ag	31.12	30.75 pCt.

Das Verhalten der β-Desoxybenzoïncarbonsäure gegen Natriumamalgam lässt erkennen, dass in der That eine Ketonsäure vorliegt; setzt man nämlich die alkalische Lösung der Säure (oder die wässrig-alkoholische Lösung des Isobenzalphtalids) der Wirkung überschüssigen Natriumamalgams aus und übersättigt die Lösung nach 24—48 Stunden (ev. nach Verjagung des Alkohols) mit Salzsäure, so entsteht eine Emulsion, welche bald krystallinisch erstarrt. Die Kryställchen schmelzen bei etwa 125—127°, sind leicht in Aether sowie in Alkohol, schwieriger in Chloroform löslich und scheiden sich am besten aus verdünnter Essigsäure langsam als Krystallpulver ab; sie lösen sich aber nur partiell in Ammoniak und verdünntem Alkali, es bleibt eine geringe Emulsion zurück, und dieselbe Erscheinung wiederholt sich, so oft man die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure wieder zu lösen versucht.

Es wurde daher von der Analyse der freien Säure Abstand genommen und nur ein Silbersalz analysirt, welches durch Lösen der Säure in Barytwasser, Fällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Zusatz von Silbernitrat zum klaren (zuvor aufgekochten) Filtrat als flockiger Niederschlag ausfiel:

	Ber. für $C_{15}H_{13}AgO_3$	Gefunden
Ag	30.94	31.43 pCt. [2])

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1019.

[2]) Das beim Glühen des Silbersalzes hinterbliebene Silber enthielt geringe Mengen Kohle; daher das zu hohe Resultat.

Hiernach ist die freie Säure als

β-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 . CH(OH) . C_6H_5}{COOH}$

aufzufassen. Sie ist isomer mit der früher[1]) beschriebenen nunmehr als α-Verbindung zu bezeichnenden Säure, welche indess nicht in freiem Zustand existirt, sondern sofort in das entsprechende Lacton $C_{15}H_{12}O_2$ übergeht. Die β-Säure geht ebenfalls, wenn auch nicht so leicht wie die α-Verbindung, in ein Lacton über; dies zeigte sich schon an der vorher erwähnten Beobachtung, dass stets ein Theil der Säure seine Löslichkeit in Ammoniak verliert. Die Umwandlung in das Lacton vollzieht sich aber leicht und vollständig, wenn man die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt; dabei entweicht Wasser unter Aufschäumen, und die verbleibende, syrupöse Masse schiesst aus wässrigem, heissem Alkohol in farblosen, derben Nadeln resp. Säulchen vom Schmelzpunkt 89—90° an, welche nicht in Ammoniak und kaltem sondern erst in heissem, fixem Alkali löslich sind. Die Analyse derselben lässt mit hinreichender Sicherheit erkennen, dass das

Lacton der β-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure,

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 . CH . C_6H_5}{COO}$$

vorliegt:

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
C	80.36	79.82 pCt.
H	5.36	5.38 »

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf β-Desoxybenzoïncarbonsäure verläuft in ganz analoger Weise, wie sie bei der α-Säure[2]) vor sich geht. Ein Gemisch gleicher Theile salzsaures Hydroxylamin und β-Säure wird mit etwa 20 Theilen Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure im Rohr circa 5 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Lösung verdunstet, der zähe Rückstand mit Wasser ausgekocht und in wenig siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten desselben scheiden sich flache, schwachröthliche Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 137—139° ab, welche leicht von Alkohol und Chloroform, nicht von Ammoniak und kalter, dünner Natronlauge aufgenommen werden; mit heisser, verdünnter Lauge geben sie eine Lösung, aus welcher auf Zusatz concentrirter Natronlauge ein leicht wasserlösliches Natriumsalz in Krystallnadeln ausfällt. Die bei 137—139° schmelzende Substanz hat die Formel $C_{15}H_{11}NO_2$:

---

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1021.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1260.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	75.95	75.40	75.78	—	pCt.
H	4.64	4.80	5.00	—	»
N	5.91	—	—	6.01	»

ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_5\\COOH\end{matrix} + NH_3O$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C(NOH).C_6H_5\\COOH\end{matrix} + H_2O$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{---}C\text{---}C_6H_5\\ \quad\quad\ \ \|\\COON\end{matrix} + 2H_2O.$$

und mithin Lacton der β-Benzylphenylacetoxim-*o*-carbonsäure zu nennen, wobei die Bezeichnung »β« den Unterschied der neuen Verbindung von der älteren isomeren (Schmelzpunkt 116—117°), welche α-Verbindung genannt werden mag, ausdrücken soll.

Die engen Beziehungen, welche nach vorstehenden Versuchen Isobenzalphtalid mit Benzylidenphtalid respective α- mit β-Desoxybenzoïncarbonsäure verknüpfen, legten es nahe, auch

die Einwirkung des Ammoniaks auf Isobenzalphtalid und β-Desoxybenzoïncarbonsäure

zu prüfen.

β-Desoxybenzoïncarbonsäure liefert, mit Ammoniak gelöst und bei 100° eingedampft, eine Krystallmasse, welche zum Theil aus unveränderter Säure, zum Theil aus einer in Ammoniak unlöslichen, bei 197° schmelzenden Verbindung besteht, die man bequemer wie folgt bereitet. Isobenzalphtalid wird mit etwa 15 Theilen alkoholischem Ammoniak 10 Stunden in geschlossenem Rohr auf 100° erhitzt; es tritt zunächst Lösung ein, später scheiden sich demantglänzende, derbe Nadeln resp. Säulchen ab, deren Menge beim Erkalten des Rohres noch zunimmt. Die Substanz schmilzt bei 197°, löst sich nur sehr wenig in kaltem, etwas besser in heissem Alkohol und besitzt den Analysen zufolge die Formel $C_{15}H_{11}NO$:

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$		Gefunden	
C	81.45	80.85	pCt.
H	4 98	5.10	»
N	6.34	6.35	»

Eine derartig zusammengesetzte Verbindung ist aus Isobenzalphtalid und Ammoniak unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden, und dieser Vorgang lässt sich durch folgende Formeln geben:

$$C_6H_4\begin{cases} CH = C - C_6H_5 \\ COO \end{cases} + NH_3$$

$$= H_2O + C_6H_4\begin{cases} CH = C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ CO - NH \end{cases} \qquad (I).$$

Die zweite mögliche Formel wäre

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 - C\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\; \| \\ CO - N \end{cases} \qquad (II).$$

Die neue Verbindung ist also isomer mit Benzalphtalimidin und möge daher als

Isobenzalphtalimidin

bezeichnet werden. Die Formel II entspricht der älteren, die Formel I der neuerdings für das Benzalphtalimidin aufgestellten Constitution zur Entscheidung zwischen beiden Formeln soll das Verhalten des Isobenzalphtalids gegen Methylamin u. s. w. geprüft werden.

Aus dem Isobenzalphtalimidin kann man durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid den Sauerstoff völlig eliminiren, während Benzalphtalimidin bei analoger Behandlung lediglich ein Chlorsubstitutionsproduct[1]) liefert.

Man erhitzt zu dem Ende ein Gemisch von Isobenzalphtalimidin und ca. 1.5 Theilen Pentachlorphosphor unter Zusatz von etwas Trichlorphosphor im Einschlussrohr etwa 4 Stunden auf ca. 200—220°. Das Rohr zeigt nur schwachen Druck und enthält eine strahlig krystallinische Masse, welche beim Zusatz von Alkohol unter starker Erhitzung fast völlig in Lösung geht, um sich beim Erkalten grösstentheils und zwar in haarfeinen Krystallen (A) wiederabzuscheiden; die Mutterlauge giebt mit Wasser vermischt, eine bald erstarrende Emulsion, welche sich in wenig heissem Alkohol unter vorangehender Schmelzung löst, beim Erkalten in platten, zu Rosetten vereinten Nadeln vom Schmelzpunkt 70—75° wiederausfällt und noch nicht in einer zu mehreren Analysen genügenden Menge erhalten werden konnte. Das Hauptproduct (A) ist nur wenig in kaltem Alkohol löslich, schmilzt bei 162—163° und ist nach der Formel $C_{15}H_9NCl_2$ zusammengesetzt:

	Berechnet für $C_{15}H_9NCl_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	65.69	65.27	65.46	—	—	pCt.
H	3.29	3.50	3.51	—	—	»
N	5.11	—	—	5.30	—	».
Cl	25.91	—	—	—	26.03	»

[1]) Diese Berichte XVIII, 1260.

Für die Bildung des Chlorkörpers kann man folgende Gleichung aufstellen:

$$C_{15}H_{11}NO + 2PCl_5 = C_{15}H_9NCl_2 + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Zur Aufklärung seiner Constitution sind weitere Versuche im Gange.

---

486. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Methylenphtalids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

(Eingegangen am 15. August.)

W. Roser[1]) hat gezeigt, dass das von Michael und mir beschriebene, aus Ammoniak und Phtalylessigsäure entstehende Phtalylacetamid[2]) nicht die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, sondern eine Säure ist. Er hat sie Phtalimidylessigsäure genannt und von den beiden für sie in Frage kommenden Formeln

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{\equiv}CH_2 . COOH\\ \qquad\qquad\rangle N\\ CO\end{array}\right. \quad (I) \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH . COOH\\ \qquad\qquad\rangle NH\\ CO\end{array}\right. \quad (II)$$

die erstere bevorzugt, weil er durch Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure nicht die entsprechende methylirte Verbindung

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH . COOH\\ \qquad\qquad\rangle NCH_3\\ CO\end{array}\right.$$

zu erhalten vermochte.

Derselbe Forscher bringt nun die Phtalimidylessigsäure hinsichtlich der eigenthümlichen Bindungen des Stickstoffs in Beziehung zum Benzalphtalimidin (Phtalimidylbenzyl), für welches ebenfalls zwei Formeln:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{\equiv}CH_2 . C_6H_5\\ \qquad\qquad\rangle N\\ CO\end{array}\right. \quad (Ia) \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH . C_6H_5\\ \qquad\qquad\rangle NH\\ CO\end{array}\right. \quad (IIa)$$

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2623.

[2]) Diese Berichte X, 1556.

in Frage kommen, und welchem ursprünglich die Formel Ia gegeben worden ist. Nachdem nun aber einige der in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten Versuche zu Gunsten der Formel IIa entschieden haben, würde die Analogie zwischen Benzalphtalimidin und Phtalimidylessigsäure fortfallen, es wäre denn, dass man für letztere Säure die Formel II nachwiese.

Das gleichartige Verhalten des Benzylidenphtalids gegen Ammoniak und gegen Methylamin (vgl. vorang. Arbeit) liess mich vermuthen, dass auch Phtalylessigsäure auf beide Basen gleichartig reagiren würde; ich habe daher die

Einwirkung des Methylamins auf Phtalylessigsäure wiederholt und bin zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Aus Nitrobenzol umkrystallisirte, völlig farblose Phtalylessigsäure wird mit Wasser angerührt und unter Eiskühlung mit 33 procentiger Methylaminlösung bis zur Lösung versetzt, darnach filtrirt und die in Eiswasser stehende Lösung mit gekühlter Salzsäure übersättigt (ohne Kühlung würde Gasentwickelung und weitere Zersetzung eintreten). Die klare, saure Lösung scheidet beim Reiben mit einem Glasstab ein farbloses, aus wohlausgebildeten, derben Säulchen bestehendes Krystallpulver ab; selbiges wird nach 1—2 Stunden abfiltrirt und an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet; es schmilzt bei 145° unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit, löst sich in Ammoniak und fixen Alkalien und fällt aus diesen Lösungen durch Säurezusatz unverändert wieder aus. Die Substanz zeigt die Formel $C_{11}H_{11}NO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.73	60.37	—	pCt.
H	4.98	5.38	—	»
N	6.34	—	6.77	»

ist also entstanden nach der Gleichung

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH\,.\,CO_2H\\ \quad\rangle O\\ CO\end{array}\right. + NH_2CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\,.\,CH_2\,.\,COOH\\ CONHCH_3\end{array}\right.$$

und folglich als *Methylamidobenzoylessig-o-carbonsäure*[1]) zu bezeichnen.

Die Reaction ist mithin ähnlich derjenigen des Ammoniaks resp. Aethylamins auf Benzylidenphtalid verlaufen. Es handelte sich nunmehr darum, die Elemente des Wassers dieser Verbindung zu entziehen, um zu einer methylirten Phtalimidylessigsäure zu gelangen.

[1]) Bezüglich der Benzoylessigcarbonsäure vergl. diese Berichte X, 1553.

Für diesen Zweck ist heisse Essigsäure, da sie den Körper tiefer zersetzt (s. u.), nicht verwendbar; es kam daher concentrirte Schwefelsäure zur Verwendung, mit welcher sich die Umwandlung des Desoxybenzoïncarbonsäureamids in Benzalphtalimidin ebenfalls hatte bewerkstelligen lassen (vergl. vorang. Arbeit).

Löst man die Methylamidosäure in etwa 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure unter Schütteln auf und giesst die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen in das etwa 30fache Volumen Wasser, so erhält man eine Fällung, die aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln anschiesst. Die neue Verbindung beginnt bei circa 200° unter Gasabgabe zu sintern und schmilzt völlig bei circa 212° unter Schäumen zusammen. Die analytischen Werthe stimmen auf die Formel $C_{11}H_9NO_3$.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.02	65.03	—	pCt.
H	4.43	4.65	—	»
N	6.90	—	7.08	»

Der Körper hat saure Eigenschaften; er löst sich in Ammoniak und Alkalien; seine neutrale Lösung in Ammoniak erstarrt, mit Silbernitrat versetzt, zu einer kleisterartigen Masse, welche beim Rühren in einen Brei verfilzter, mikroskopischer Nadeln übergeht, die einen der Formel $C_{11}H_8O_3NAg$ entsprechenden Silbergehalt zeigen:

	Ber. für $C_{11}H_8O_3NAg$	Gefunden
Ag	34.84	34.63 pCt.

Es liegt also eine einbasische Säure vor, deren Bildung und Constitution aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2.CO_2H\\ CONHCH_3\end{matrix} - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH.CO_2H\\ \\ CO\end{matrix}>NCH_3$$

und welche

Phtalmethimidylessigsäure

genannt werden kann, da sie sich von der Phtalimidylessigsäure dadurch unterscheidet, dass sie an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Methylgruppe enthält; diese letztere sitzt am Stickstoffatom, und es erscheint daher angezeigt, auch in der Phtalimidylessigsäure eine Imidogruppe anzunehmen, d. h. der Formel II den Vorzug vor der Formel I einzuräumen; man müsste denn eine Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen aus dem Umstand folgern, dass aus Phtalylessigsäure direct durch Ammoniak Phtalimidylessigsäure entsteht, während zur Bildung der methylirten Verbindung das aus Methylamin und Phtalylessigsäure entstehende Product erst noch der Behandlung mit Schwefelsäure bedarf.

Die Phtalmethimidylessigsäure wird leicht durch Wärme zersetzt, und zwar zerfällt sie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (und ebenso beim Lösen in siedendem Eisessig) unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser, deren Mengen durch einen Versuch festgestellt wurden:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.15	8.35 pCt.
CO_2	19.91	18.76 »

Die Zahlen der ersten Columne sind nach folgender Gleichung berechnet:

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CO\,.\,CH_2CO_2H\\ CONHCH_3\end{array} - H_2O - CO_2 = C_6H_4<\begin{array}{c}C{=}CH_2\\ \\ CO\end{array}>NCH_3 = C_{10}H_9NO.$$

Der nach Entweichen des Kohlendioxyds und Wassers verbleibende Rückstand hat also die Formel $C_{10}H_9NO$, lässt sich auffassen als Methylenphtalid [1]), in welchem ein Sauerstoffatom durch (NCH_3) ersetzt ist, und kann somit

Methylenphtalmethimidin

genannt werden. Die Verbindung gleicht in ihrer leichten Veränderlichkeit und Flüchtigkeit dem Methylenphtalid. Sie bleibt bei der oben erwähnten Darstellung zunächst als ein Syrup zurück; derselbe erstarrt nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse, welche schon bei Handwärme schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwieriger in heissem Wasser löst und mit Wasserdampf flüchtig ist, wobei sie einen bitterlichen Geruch verbreitet und ein bitter schmeckendes, klares Destillat (A) liefert. Nach und nach wird sie, indem sie sich mit einem Sublimat weisser Nadeln bedeckt, unlöslich, geruchlos und büsst ihre Flüchtigkeit ein. Man gewinnt die Verbindung in völlig farblosen Spiessen, wenn man sie mit Wasser destillirt, das klare Destillat mit Aether ausschüttelt, das Extract verdunsten und den verbleibenden Syrup stehen lässt: aber selbst dieses Präparat lieferte, da es während der kurzen Zeit der Trocknung über Schwefelsäure klümperig und zähe geworden war und inconstant schmolz, bei der Analyse keine genügend stimmenden Zahlen (gefunden C = 72.55, H = 5.77 pCt.; berechnet für $C_{10}H_9NO$: C = 75.47, H = 5.66 pCt.). Es wurde daher von weiteren Analysen Abstand genommen und versucht, die schon aus der Bildungsweise ersichtliche Formel der Verbindung des weiteren zu stützen durch die Analyse von Derivaten.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2523.

Ein solches Derivat gewinnt man leicht, wenn man die wässerige Lösung der Substanz (Destillat A) mit Bromwasser versetzt, solange die Bromfärbung verschwindet, dann die Lösung mit Aether extrahirt, den Auszug verdunstet und den dabei verbleibenden, krystallinisch erstarrten Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei farblose, glasglänzende Täfelchen oder Säulchen vom Schmelzpunkt 125—126° resultiren. Die nämliche Substanz entsteht auch aus der Mutterlauge, welche bei der Bereitung der Phtalmethimidylessigsäure entfällt oder aus einer heissen, wässrigen Lösung der letzteren: die Flüssigkeit wird aufgekocht, wobei Kohlensäure entweicht, dann so lange mit Bromwasser versetzt, bis die Bromfärbung selbst in der kochenden Lösung einige Zeit bestehen bleibt, und schliesslich auf ein kleines Volumen, bis eben Trübung eintritt, eingedampft: beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei platter, farbloser Nädelchen vom Schmelzpunkt 125—126°. Die Verbindung gab bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}NBrO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	46.88	46.59	—	—	pCt.
H	3.91	4.19	—	—	»
N	5.47	—	5.55	—	»
Br	31.25	—	—	30.49	» .

Die Entstehung des Körpers $C_{10}H_{10}NBrO_2$ aus dem Methylenphtalmethimidin verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} C{=}CH_2 \\ \\ CO \end{array}\right\rangle NCH_3 + Br_2 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CBr\,.\,CH_2Br \\ \\ CO \end{array}\right\rangle NCH_3$$

$$+ H_2O = C_{10}H_{10}NBrO_2 + HBr,$$

d. h. es wird zunächst 1 Molekül Brom addirt und darnach 1 Bromatom — es ist noch unbestimmt, welches von beiden — gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Die Einwirkung des Aethylamins auf Phtalylessigsäure vollzieht sich anscheinend analog derjenigen des Methylamins: bis jetzt wurde nur der der letztgenannten Bromverbindung entsprechende Körper, welcher glasglänzende Nadeln darstellt und bei 114—115° schmilzt, der Analyse unterworfen und ein Bromgehalt von 30.10 pCt. gefunden; es berechnet sich für $C_{11}H_{12}O_2NBr$ 29.63 pCt. Brom.

487. Ferd. Tiemann: Ueber Reactionen der Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCVI; vorgetragen vom Verfasser.]

Vor einigen Monaten[1]) habe ich über das allgemeine chemische Verhalten der Amidoxime und Azoxime berichtet, soweit es durch die bis dahin angestellten Versuche ermittelt war.

Im Verlauf des letzten Sommer-Semesters ist die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer organischer Säuren, von Chlorkohlensäureäthyläther, Carbonylchlorid, Carbanil und Phenylsenföl auf Amidoxime mehrfach Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Laboratorium gewesen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Anhydride zweibasischer organischer Säuren im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\overset{I}{R}-C:NOH.NH_2 + \overset{II}{R}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

$$= \overset{I}{R}-C\begin{matrix}\diagup N-O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup\end{matrix}C-\overset{II}{R}-CO_2H + H_2O$$

mit Amidoximen reagiren, indem Azoximcarbonsäuren gebildet werden. Dieselben sind starke Säuren und sehr beständige Verbindungen, welche charakteristische Salze geben und auch in Chloride, Alkyläther und Amide überzuführen sind.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther wird der Wasserstoff der Oximidgruppe der Amidoxime durch die Gruppe: $CO_2C_2H_5$ ersetzt. Es bilden sich dabei Verbindungen von der allgemeinen Formel $R.C.NH_2:NOCO_2C_2H_5$, welche saure Eigenschaften nicht mehr zeigen und zweckmässig als Amidoximkohlensäureäthyläther bezeichnet werden. Carbonylchlorid wandelt die Amidoxime nach der Gleichung:

$$2(R.C.NH_2:NOH) + COCl_2 = (R.C.NH_2:NO-)_2CO$$

in Carbonyldiamidoxime um. Auch in diesem Falle findet eine Substitution des Wasserstoffs der Oximidgruppe der Amidoxime statt.

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther[2])

$$C_6H_5.C.NH_2:NOCO_2C_2H_5$$

erleidet bei dem Erwärmen für sich oder mit Wasser oder leichter noch mit verdünnter Alkalilauge eine bemerkenswerthe Umwandlung, indem daraus unter Abspaltung von Alkohol eine Verbindung entsteht, welche, wie kaum bezweifelt werden kann, eine an dem Azoximkern $C\begin{matrix}\diagup N-O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup\end{matrix}C$ haftende Hydroxylgruppe enthält und der Con-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1060.

[2]) Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von E. Falck.

stitutionsformel $C_6H_5C\langle {}^{N-O}_{N} \rangle C.OH$ entsprechend Benzenylazoximcarbinol genannt worden ist. Die nämliche Verbindung bildet sich allem Anschein nach unter Abspaltung von Benzenylamidoxim aus dem Carbonyldibenzenylamidoxim $(C_6H_5C.NH_2:NO-)_2CO$ bei dem Erhitzen desselben mit Alkalilauge. Es sollen Versuche angestellt werden zur Prüfung der Frage, ob auch diese Reactionen allgemeinere sind.

Das weitere Studium der Einwirkung von Carbanil auf Amidoxime hat immer mehr ergeben, dass dabei die Amidogruppe der Amidoxime in Reaction tritt und phenylirte Uramidoxime von der allgemeinen Formel: $R.C:NOH.NH.CO.NHC_6H_5$ gebildet werden.

In einem Falle[1]) ist es gelungen, die Elemente der Cyansäure einem Amidoxim hinzuzuaddiren und ein Uramidoxim von der allgemeinen Formel $R.C:NOH.NH.CO.NH_2$ zu erzeugen, welches einen nicht substituirten Ammoniakrest, NH_2, enthält. Auch diese Reaction soll weiter auf ihre Allgemeinheit geprüft werden.

Phenylsenföl vereinigt sich mit Benzenylamidoxim[2]) zu Benzenylphenylthiouramidoxim $C_6H_5.C:NOH.NH.CS.NHC_6H_5$. Die Darstellung anderer Thiouramidoxime ist mehrfach versucht worden; die bezüglichen Versuche haben jedoch bislang nicht zu dem angestrebten Ziele geführt. Bei niederer Temperatur konnte eine Vereinigung des Phenylsenföls mit den betreffenden Amidoximen nicht bewirkt werden und bei Steigerung der Temperatur trat stets eine so heftige Reaction ein, dass unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff nur Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung erhalten wurden.

Leichter noch als das Benzonitril gehen die substituirten Benzonitrile unter dem Einfluss von Hydroxylamin in Amidoxime über. Die Beständigkeit der Amidoximgruppe in diesen Verbindungen verdient Beachtung[3]). So lässt sich z. B. das *m*-Nitrobenzenylamidoxim in *m*-Amidobenzenylamidoxim umwandeln, ohne dass dabei in Folge der Zerstörung der Amidoximgruppe Nebenproducte in grösserer Menge auftreten. Allem Anschein nach lässt sich auch der Aethyläther der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure

$$C_6H_5(\overset{(1)}{C}O_2C_2H_5).(\overset{(4)}{C}:NOH.NH_2)$$

leicht und glatt zu der entsprechenden Amidoximcarbonsäure verseifen.

[1]) Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von Fr. Gross.

[2]) Paul Krüger, diese Berichte XVIII, 1060.

[3]) Siehe Martin Schöpff, diese Berichte XVIII, 1063 und die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung desselben Autors, wie auch G. Müller eine der folgenden Mittheilungen.

Noch weit besser als das *m*-Nitrobenzenylamidoxim leiht sich das *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl zu Umwandlungen her. Es ist gelungen, nicht nur diese Substanz zu amidiren, sondern auch ihr Amidoderivat durch die Diazoverbindung in das correspondirende Phenol überzuführen. Bei diesen Reactionen hat sich das *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl beständiger als das *m*-Nitrobenzenylazoximäthenyl erwiesen, dessen Azoxim-Ring unter der Einwirkung energischer Agentien gesprengt wird. Ueber einzelne Verbindungen, welche mittelst der im Vorstehenden besprochenen Reactionen dargestellt worden sind, haben die Herren O. Schulz, E. Falck, M. Schöpff, Fr. Gross, P. Knudsen und G. Müller in den folgenden Mittheilungen berichtet.

---

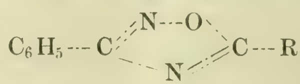
488. Oscar Schulz: Ueber die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Benzenylamidoxim.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCVII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Wie ich früher[1]) gezeigt habe, wird das Benzenylamidoxim bei dem Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren immer in Dibenzenylazoxim umgewandelt, während bei der Einwirkung von Chloriden und Anhydriden einbasischer, organischer Säuren auf Benzenylamidoxim in einer ersten Phase der Reaction der Wasserstoff der Oximidgruppe des Benzenylamidoxims durch ein Säureradical ersetzt wird, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_5 - C \begin{cases} N - O.CO.R \\ NH_2 \end{cases}$$

entstehen, welche unter Austritt von 1 Molekül Wasser mit grösster Leichtigkeit in Azoxime von der allgemeinen Formel



übergehen.

Neuerdings habe ich constatirt, dass zweibasische, organische Säuren ebenso wie einbasische, organische Säuren auf Benzenylamid-

---

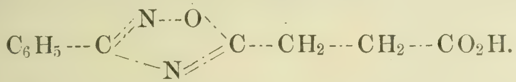
[1]) Diese Berichte XVIII, 1080.

oxim reagiren, d. h. dasselbe schliesslich in Dibenzenylazoxim überführen.

Ich habe danach die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer, organischer Säuren auf Benzenylamidoxim studirt und dabei die nachstehenden Resultate erhalten.

Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim.

Bildung von Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



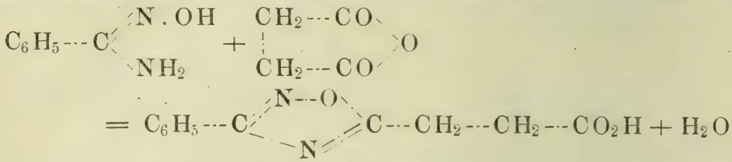
Das zu den folgenden Versuchen benutzte Bernsteinsäureanhydrid ist nach der Methode von Anschütz mittelst Acetylchlorid aus Bernsteinsäure bereitet worden. Zur Erzielung guter Ausbeuten empfiehlt es sich, die Bernsteinsäure mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid — etwa der doppelten Menge — bis zur vollständigen Lösung zu digeriren und den beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallkuchen zwischen Fliesspapier gut abzupressen, nicht aber denselben durch Waschen mit absolutem Alkohol oder gar Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel von dem überschüssigen Acetylchlorid und der gebildeten Essigsäure zu befreien. Die bei 100^0 getrocknete Krystallmasse besteht aus reinem Bernsteinsäureanhydrid.

Schmilzt man dieses Anhydrid und Benzenylamidoxim zu gleichen Molekülen in einem trockenen Kölbchen zusammen, so tritt bei einer 100^0 nur wenig übersteigenden Temperatur unter Aufschäumen und Abspaltung von Wasser eine lebhafte Reaction ein, welche ohne Wärmezufuhr von aussen glatt zu Ende geht. Stärkeres Erhitzen bewirkt Zersetzung, wie der dabei auftretende Benzonitril- und Ammoniakgeruch anzeigt. Sobald die Masse ruhig fliesst, lässt man erkalten, fügt verdünnte Natronlauge hinzu und erwärmt, solange diese von dem Reactionsproduct noch aufnimmt. Bei gut geleiteten Operationen bleiben nur sehr geringe Mengen desselben ungelöst zurück. Alsdann filtrirt man, verdünnt das Filtrat mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Es fällt ein feinkörniger, fast weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher leicht von Alkohol und siedendem Wasser aufgenommen wird und durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel in Form glänzend weisser, rhombischer Blättchen oder Prismen erhalten wird.

Die Substanz schmilzt bei 120^0. Sie löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Aether, heissem Wasser und Benzol und ist aus diesem Lösungsmittel durch Ligroïn vollkommen fällbar. Sie ist sehr beständig gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher sie sich leicht löst. Diese Lösung verträgt mässiges Erwärmen, ohne

dass Zersetzung eintritt; auf Zusatz von Wasser fällt der Körper unverändert aus.

Die Verbindung ist eine wohl charakterisirte Säure und aus Bernsteinsäureanhydrid und Benzenylamidoxim nach der Gleichung:



entstanden. Ich bezeichne daher die neue Säure als Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{11}	132	60.55	61.03	60.58	—
H_{10}	10	4.59	5.08	4.73	—
N_2	28	12.84	—	—	12.82
O_3	48	22.02	—	—	—
	218	100.00.			

Die Alkalimetallsalze, sowie das Ammoniaksalz der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure sind in Wasser leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Silbernitrat das normale Silbersalz, durch Kupfersulfat das normale Kupfersalz und durch Bleiacetat ein basisches Bleisalz der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure gefällt. Die in Wasser unschwer löslichen Erdalkalimetallsalze dieser Säure werden durch Erhitzen derselben mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle bereitet.

Das Silbersalz habe ich als weisses, krystallinisches Pulver erhalten:

Silberbestimmung:

Ber. für $C_{11}H_9N_2O_3Ag$		Gefunden
Ag	33.23	33.16 pCt.

Das Kupfersalz ist ein blaugrünes, feinkörniges Pulver.

Kupferbestimmung:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Cu$		Gefunden
Cu	12.67	12.45 pCt.

Das Bleisalz fällt als körniger, sich rasch absetzender Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Wasser und auch bei raschem Trocknen leicht verharzt.

Bleibestimmung:

Ber. für $C_{11}H_9N_2O_3Pb.OH$		Gefunden
Pb	46.93	45.71 pCt.

Das Baryumsalz wird bei dem langsamen Verdunsten seiner verdünnten, wässerigen Lösung in wohlausgebildeten, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten. Aus rasch concentrirten Lösungen setzt das Salz sich in kurzen Prismen ab.

Das Baryumsalz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sich bei 100° verflüchtigt.

Bestimmung des Krystallwassers:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	3.05	3.12 pCt.

Baryumbestimmung im wasserfreien Salze:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	23.99	24.02 pCt.

Das Calciumsalz scheidet sich bei dem Erkalten seiner heissen, concentrirten, wässerigen Lösung in glänzenden, centimeterlangen, spröden Nadeln aus, welche $3^1/_2$ Molekül Krystallwasser enthalten. Die Verbindung verliert das Krystallwasser, wenn man sie einige Stunden auf 100° erhitzt.

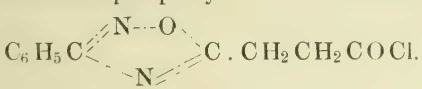
Bestimmung des Krystallwassers:

Berechnet für $2[(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ca] + 7H_2O$		Gefunden	
H_2O	11.73	12.01	11.70 pCt.

Bestimmung des Calciums im wasserfreien Salze:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ca$		Gefunden
Ca	8.43	8.29 pCt.

Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäurechlorid

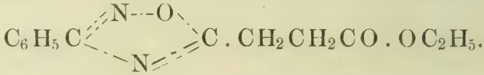


Es war mir nicht möglich, diese Verbindung in einer zur Analyse geeigneten Reinheit zu gewinnen. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure verläuft zwar normal und das Phosphoroxychlorid kann ohne Gefahr einer Zerstörung des gebildeten Säurechlorids zum grössten Theil abgesiedet werden. Das Säurechlorid verträgt indessen eine Steigerung der Temperatur über 120° nur schwer, um 128° trat stets Zersetzung ein. Dass es in der That entstanden ist, unterliegt keinem Zweifel, da aus dem nicht gereinigten Product durch kohlensaures Ammoniak das entsprechende Säureamid erhalten wurde.

Unter den bei der Destillation des obigen Säurechlorids erhaltenen Zersetzungsproducten hebe ich das Kyaphenin um deswillen besonders hervor, weil ich dessen Bildung nicht allein hier, sondern

auch bei der Destillation sowohl des Aethyläthers der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure als auch des Chlorids und des Aethyläthers der weiterhin beschriebenen Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure constatiren konnte.

Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäureäthyläther

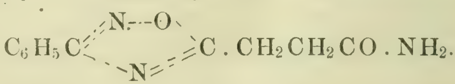


Den Aethyläther der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure habe ich sowohl durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure als auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure dargestellt und auf letzterem Wege am leichtesten rein erhalten. Man nimmt das Product der einen oder anderen Reaction in Aether auf, schüttelt behufs Entfernung der nicht umgewandelten, beziehungsweise regenerirten Säure mit Kalilauge, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether. Der Aethyläther der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure bleibt dabei als hellgelb gefärbtes, aromatisch riechendes Oel zurück, welches unter theilweiser Zersetzung bei 255° siedet. Aus den zuletzt übergehenden Antheilen des Destillats scheiden sich reichliche Mengen glänzender Nadeln ab, welche aus Kyaphenin bestehen. Ich habe daher zur Elementaranalyse die zuerst übergegangenen, von Kyaphenin möglichst freien Antheile des Destillats verwendet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{13}	156	63.41	62.70	63.17	—
H_{14}	14	5.69	5.94	5.85	—
N_2	28	11.38	—	—	11.64
O_3	48	19.52	—	—	—
	246	100.00.			

Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäureamid,



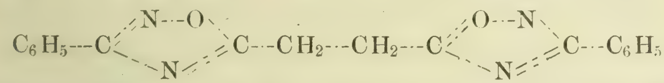
Das obige Amid habe ich durch Einwirkung des Säurechlorids auf kohlensaures Ammoniak und durch längeres Digeriren des soeben beschriebenen Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak bei 200° dargestellt. Die letztere Methode hat mir das reinste Product geliefert. Die Umsetzung erfolgt allerdings in diesem Falle sehr langsam. 2 g des betreffenden Aethers waren erst nach vier Tagen in das Amid

übergeführt. Dieses wird aus der alkoholischen Lösung, nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels auf dem Wasserbade verjagt worden ist, durch Wasser gefällt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in matten, feinen Nadeln, welche bei 168° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{11}	132	60.83	60.69	—
H_{11}	11	5.07	5.10	—
N_3	42	19.36	—	19.41
O_2	32	14.74	—	—
	217	100.00		

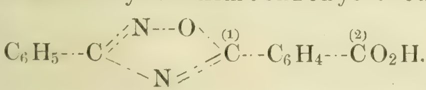
Von der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure erhält man auf die angegebene Weise nahezu theoretische Ausbeuten. Die erwähnten in Alkalilauge unlöslichen Nebenproducte bestehen zum weitaus grössten Theile aus Dibenzenylazoxim, dessen Bildung leicht zu verstehen ist, da Benzenylamidoxim durch Bernsteinsäure, wie schon erwähnt, in diese Verbindung umgewandelt wird und aus dem Bernsteinsäureanhydrid und dem bei der Reaction abgespaltenen Wasser stets etwas Bernsteinsäure regenerirt wird. Entfernt man das Dibenzenylazoxim aus den in Alkalilauge unlöslichen Nebenproducten durch Auskochen mit verdünntem Alkohol, so hinterbleiben sehr geringe Mengen eines um 160° schmelzenden, indifferenten Körpers, welcher sich in siedendem Alkohol und Benzol, kaum aber in Aether und gar nicht in Wasser löst. Es ist möglich, dass diese Substanz ein nach der Formel



zusammengesetztes Azoxim ist. Ich habe davon zu geringe Mengen erhalten, um durch die Analyse feststellen zu können, ob diese Vermuthung zutrifft.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim.

Bildung von Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure,



Behufs Ermittelung, ob die im Vorstehenden erläuterte Reaction in gleicher Weise bei Anwendung des Anhydrids einer zweibasischen aromatischen Säure verläuft, habe ich die Einwirkung von *o*-Phtalsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim studirt. Dabei hat sich heraus-

gestellt, dass das Benzenylamidoxim durch Phtalsäureanhydrid in genau analoger Weise wie durch Bernsteinsäureanhydrid umgewandelt wird. Bei dem Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzenylamidoxim entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - C \begin{cases} N . OH \\ NH_2 \end{cases} + C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} \!\! > O$$

$$= C_6H_5 - C \begin{cases} N - O \\ N \end{cases} \!\!\! \overset{(1)}{C} - C_6H_4 - \overset{(2)}{C}O_2H + H_2O$$

Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure.

Man nimmt in diesem Falle die Schmelze, um sie der Alkalilauge zugänglicher zu machen, zweckmässig in wenig Alkohol auf, fügt Natronlauge und Wasser hinzu, filtrirt von den darin unlöslichen Producten ab und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure. Die dadurch ausgeschiedene, meist hellbraun gefärbte Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in weissen, glänzenden, bei 151° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	67.67	67.71	—
H_{10}	10	3.75	3.98	—
N_2	28	10.53	—	10.59
O_3	48	18.05	—	—
	266	100.00		

Die Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol und ist in Ligroïn sowie in Wasser nahezu unlöslich. Man erhält davon nicht ganz so gute Ausbeuten wie von der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure. Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim bildet sich etwas mehr von dem in Alkalilauge unlöslichen Product, welches sich in diesem Falle als nahezu reines Dibenzenylazoxim erwies. Ein complicirtes Azoxim von der Formel:

$$C_6H_5 - C \begin{cases} N - O \\ N \end{cases} \!\!\! C - C_6H_4 - C \begin{cases} N - O \\ N \end{cases} \!\!\! C - C_6H_5$$

habe ich unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden. Schmilzt man 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Benzenylamidoxim, so werden neben Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure und unverändertem Benzenylamidoxim grössere Mengen von Dibenzenylazoxim erhalten, was leicht verständlich ist, da Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure,

wie andere organische Säuren, das Benzenylamidoxim schliesslich in diese Verbindung umwandelt.

Die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniaksalze der Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure sind in Wasser leicht löslich. Aus wässerigen Lösungen des Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat das Silbersalz, durch Kupfersulfat das normale Kupfersalz und durch Bleiacetat ein basisches Bleisalz der Säure gefällt.

Das Silbersalz ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Silberbestimmung:

	Berechnet für $C_{15}H_9N_2O_3Ag$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	28.95	28.67	28.90 pCt.

Das Kupfersalz wird als blaugrüner Niederschlag erhalten.

Kupferbestimmung:

	Berechnet für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Cu$	Gefunden
Cu	10.52	10.46 pCt.

Das basische Bleisalz fällt als weisser, körniger Niederschlag.

Bleibestimmung:

	Berechnet für $C_{15}H_9N_2O_3)Pb . OH$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pb	42.33	44.06	43.02 pCt.

Das Baryumsalz krystallisirt aus verdünnter, wässeriger Lösung in mikroskopischen Nadeln, welche sich zu kugeligen Gebilden aneinander lagern, und aus heissen, concentrirten, wässerigen Lösungen in matten Blättchen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten und dasselbe theilweise schon bei längerem Liegen an der Luft und vollständig bei mehrstündigem Erhitzen auf 100^0 verlieren.

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ba + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	9.74	10.00 pCt.

Baryumbestimmung im wasserfreien Salze:

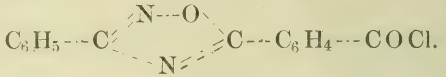
	Berechnet für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	20.53	20.58 pCt.

Das Calciumsalz habe ich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung als krystallinische, weisse Masse, nicht aber in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Ich kann daher nicht angeben, ob das

Salz Krystallwasser enthält. Ich habe in der bei 100° bis zu constantem Gewicht getrockneten Verbindung das Calcium bestimmt:

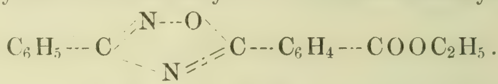
	Berechnet für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	7.01	6.92 pCt.

Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäurechlorid,



Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure entstehende Säurechlorid bleibt bei dem Absieden des gleichzeitig gebildeten Phosphoroxychlorids als schweres gelbes Oel zurück, welches sich nicht unzersetzt destilliren lässt, sondern dabei unter Bildung von Salmiak, Kyaphenin und Benzonitril zerfällt. An Chlor habe ich in dem rohen Oele 10.59 pCt. gefunden, während die Theorie 12.47 pCt. Chlor verlangt.

Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäureäthyläther,



Diese Verbindung lässt sich durch mehrstündiges Digeriren von Jodäthyl mit benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsaurem Silber im geschlossenen Rohre bei 100° leicht im reinen Zustande gewinnen. Man zieht das Reactionsproduct mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung behufs Entfernung von Spuren regenerirter Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure mit Kalilauge, trocknet danach mit Chlorcalcium und siedet den Aether ab. Der Aethyläther der Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure bleibt dabei als specifisch schweres, schwach riechendes, gelbes Oel zurück, welches ich direct analysirt habe, da es sich sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei stark vermindertem Druck um 166° zersetzte, als ich versuchte, es zu destilliren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{17}	204	69.38	69.17	69.15	—
H_{14}	14	4.77	4.93	4.90	—
N_2	28	9.52	—	—	9.85
O_3	48	16.33	—	—	—
	294	100.00			

In weniger reinem Zustande gewinnt man den nämlichen Aether, wenn man die alkoholische Lösung der Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure mit Salzsäuregas sättigt.

Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäureamid,

$$C_6H_5---C\begin{array}{c}\diagup N---O \diagdown \\ \\ \diagdown \quad N \quad \diagup\end{array}C---C_6H_4---CONH_2$$

habe ich durch mehrtägiges Digeriren des soeben beschriebenen Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 200° dargestellt.

Das Amid wird aus der durch Eindampfen concentrirten, alkoholischen Lösung durch Wasser in mikroskopischen, matt glänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln gefällt. Ich habe die Verbindung durch eine Stickstoffbestimmung identificirt, welche das nachstehende Resultat geliefert hat.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N	15.84	15.90 pCt.

---

489. Ernst Falck: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Tiemann habe ich die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim untersucht und dabei bis jetzt die folgenden Resultate erhalten.

Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther.

$$C_6H_5C\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ \\ \diagdown N--O.CO.OC_2H_5\end{array}.$$

Wenn man zu der Auflösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim in Chloroform allmählich und unter Umschütteln 1 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther — zweckmässig mit Chloroform verdünnt — tropfen lässt, so scheiden sich Oeltropfen aus, welche nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarren. Die Krystallmasse besteht aus salzsaurem Benzenylamidoxim $C_6H_5C(:N.OH).NH_2, HCl$, welches bei 185° schmilzt. Verdampft man aus der davon abfiltrirten Lösung das Chloroform, so hinterbleibt eine weisse krystallinische Substanz, welche durch Auflösen in wenig kaltem Alkohol und Ausfällen mit Wasser in langen, glänzenden, bei 127° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Die Verbindung löst sich nicht unverändert in Wasser, wird von Alkohol,

Aether, Chloroform und Benzol leicht, weniger leicht von Ligroin aufgenommen.

Sie ist nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_8N_2O + Cl\,CO_2C_2H_5 = C_7H_7N_2O\,.\,CO_2C_2H_5 + C_7H_8N_2O_2,\,HCl,$$

d. h. durch Ersetzen von einem Wasserstoffatom des Benzenylamidoxims durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers: $CO_2C_2H_5$ entstanden. Sie zeigt nicht mehr wie das Benzenylamidoxim saure Eigenschaften; denn sie wird ihrer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalilauge, selbst wenn man davon einen grossen Ueberschuss anwendet, nicht entzogen. Es ist mithin der Wasserstoff der Oximidgruppe des Benzenylamidoxims, welcher bei der Bildung dieses Körpers durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers: $CO_2C_2H_5$ ersetzt worden ist. Der beschriebenen Substanz kommt daher die folgende Constitutionsformel: $C_6H_5\,.\,C(.\,NH_2)(:N\,.\,OCO_2C_2H_5)$ zu, wesshalb ich sie als Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther bezeichne.

Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass Chlorkohlensäureäthyläther unter gleichen Bedingungen auf den Aethyläther des Benzenylamidoxims, welcher an Stelle des Wasserstoffs in dem Oximidrest des Benzenylamidoxims eine Aethylgruppe enthält, nicht reagirt.

Elementaranalyse:

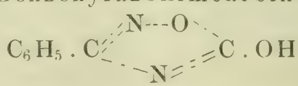
	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10}	120	57.69	57.39	57.34	57.31	—	—
H_{12}	12	5.77	6.75	6.26	5.95	—	—
N_2	28	13.46	—	—	—	13.35	13.62
O_3	48	23.08	—	—	—	—	—
	208	100.00					

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther ist eine äusserst leicht veränderliche Substanz, bei deren Darstellung jede Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Erhitzt man den Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther für sich allein, oder mit Wasser oder verdünnter Natonlauge, so spaltet er 1 Mol. Alkohol ab und geht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_6O$$

in eine sehr beständige Verbindung über, welche stark saure Eigenschaften zeigt.

Benzenylazoximcarbinol



Die nämliche Substanz erhält man neben salzsaurem Benzenylamidoxim und Alkohol nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_8N_2O + Cl\,.\,CO_2C_2H_5 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_6O + C_7H_8N_2O,\,HCl$$

direct, wenn man Benzenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt, wobei eine heftige Reaction eintritt und als Endproduct eine feste Krystallmasse entsteht. Man kocht dieselbe mit Wasser, wobei sie vollständig in Lösung geht. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die neue Verbindung in langen, weissen, bei 197° schmelzenden Nadeln aus, welche hartnäckig Chlor zurückhalten und aus diesem Grunde bei der Analyse längere Zeit falsche Zahlen, zumal zu niedrige Werthe für Kohlenstoff, geliefert haben. Man kann die Substanz von dem Chlor befreien, indem man sie wiederholt in Natronlauge auflöst und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Essigsäure fällt. Die chlorfreie Verbindung schmilzt nach wie vor bei 197°.

Berücksichtigt man, dass die neue Verbindung aus Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol entsteht, so gelangt man ungezwungen zu der folgenden Constitutionsformel:

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup N \cdots O \diagdown \\ \diagdown \quad NH \quad \diagup \end{matrix} CO$$

für dieselbe. Das Gesammtverhalten des Körpers macht es jedoch im hohen Grade wahrscheinlich, dass bei seiner Bildung eine Atomverschiebung innerhalb des Moleküls stattgefunden hat und dass derselbe eine Hydroxylgruppe ebenso wie den für die Azoxime charakteristischen Kern: $C \begin{matrix} \diagup N \cdots O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup \end{matrix} C$, enthält. Mit der letzteren Annahme steht z. B. seine grosse Beständigkeit im Einklang. Das hartnäckige Anhaften von Chlor an die durch directe Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylamidoxim erhaltene Verbindung erklärt sich voraussichtlich dadurch, dass bei dieser Reaction neben dem Carbinol $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup N \cdots O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup \end{matrix} C . OH$ das demselben entsprechende Chlorid: $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup N \cdots O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup \end{matrix} CCl$ entsteht, welches erst unter der Einwirkung von Alkalilauge in das Carbinol übergeht. Ich nehme keinen Anstand, die obige Verbindung schon jetzt als Benzenylazoximcarbinol zu bezeichnen und dafür vorläufig die Formel: $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup N \cdots O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup \end{matrix} C . OH$ aufzustellen, indem ich mir vorbehalte, diese Auffassung später eingehender zu begründen.

Elementaranalysen des Benzenylazoximcarbinols:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	
C_8	96	59.26	59.26	58.67	58.84	—	—	pCt.
H_6	6	3.70	4.67	3.94	4.08	—	—	»
N_2	28	17.29	—	—	—	17.02	17.27	»
O_2	32	19.75	—	—	—	—	—	»
	162	100.00.						

Das Benzenylazoximcarbinol löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Seine wässerige Lösung reagirt stark sauer. Die Substanz zeigt jedoch nur saure und nicht mehr basische Eigenschaften; sie geht z. B. mit Salzsäure nicht mehr eine salzartige Verbindung ein. Sie löst sich dagegen mit grosser Leichtigkeit in Alkalilauge sowie in Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Es ist bemerkenswerth, dass ihre wässerige Auflösung die Carbonate der Erdalkalimetalle beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung zersetzt.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung des Benzenylazoximcarbinols wird durch Silbernitrat eine krystallinische, weisse Silberverbindung, durch Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz und durch Bleiacetat eine weisse Bleiverbindung des Benzenylazoximcarbinols gefällt, welch' letztere sich im überschüssigen Bleiacetat wieder löst. Ich habe von diesen Niederschlägen die Kupferverbindung analysirt und dabei einen Werth erhalten, welcher scharf auf

die Formel: $\left(C_6H_5 \,.\, C \begin{matrix} \diagup N - O \diagdown \\ \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} CO \right)_2 Cu$ stimmt.

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.42	16.23 pCt.

Carbonyldibenzenylamidoxim,

$C_6H_5 \,.\, C \,.\, (NH_2)(:NO \,.\, CO \,.\, ON:)(H_2N \,.)\, C \,.\, C_6H_5$.

Die beschriebenen Versuche machten von vornherein wahrscheinlich, dass das Benzenylazoximcarbinol auch durch Wechselwirkung zwischen Kohlenoxychlorid und Benzenylamidoxim zu erhalten sein würde.

Die Versuche, welche angestellt worden sind, um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, haben jedoch ergeben, dass das Carbonylchlorid zunächst genau ebenso wie die Chloride anderer organischer Säuren auf Benzenylamidoxim einwirkt. Acetylchlorid wandelt das Benzenylamidoxim in Acetbenzenylamidoxim, $C_6H_5 \,.\, C \,.\, (NH_2)(:NOCOCH_3)$, um, während der Wasserstoff der Oximidgruppen zweier Moleküle des Benzenylamidoxims durch den Kohlensäurerest, CO, ersetzt wird, wenn Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim reagirt. Ent-

sprechend der Bezeichnung des Acetylderivats des Benzenylamidoxims als Acetbenzenylamidoxim nenne ich den analog zusammengesetzten Kohlensäureabkömmling des Benzenylamidoxims Carbonyldibenzenylamidoxim.

Behufs Darstellung desselben lässt man zu einer Lösung von Benzenylamidoxim in Benzol solange eine Auflösung von Phosgengas in Benzol tropfen, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird. Die dabei eintretende Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$COCl_2 + 4C_6H_5 . C(. NH_2)(:NOH)$$
$$= C_6H_5 . C(. NH_2)(:NO\text{---}CO\text{---}ON:)(H_2N .)C . C_6H_5$$
$$+ 2[C_6H_5 . C(:NOH)(NH_2), HCl].$$

Die aus dem Benzol abgeschiedene weisse Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Carbonyldibenzenylamidoxim und salzsaurem Benzenylamidoxim. Man sammelt sie auf einem Filter und erwärmt sie mit Wasser, um das Chlorhydrat des Benzenylamidoxims zu lösen und geringe Mengen eingeschlossenen Benzols zu verjagen. Das dabei zurückbleibende Carbonyldibenzenylamidoxim wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in weissen, bei 128—129° schmelzenden Blättchen gewonnen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und löslich auch in Aether. Sie besitzt keine sauren Eigenschaften mehr, und löst sich daher nicht unverändert in Alkalilauge, ein Beweis, dass die Verbindung aus dem Benzenylamidoxim im Sinne der mitgetheilten Formel durch Substitution des Wasserstoffs der Oximidgruppe entstanden ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	60.41	60.40	—
H_{14}	14	4.69	5.03	—
N_4	56	18.79	—	18.83
O_3	48	16.11	—	—
	298	160.00.		

Das Carbonyldibenzenylamidoxim erleidet eine bemerkenswerthe Veränderung, wenn man es kurze Zeit mit Alkalilauge erwärmt. Es geht dabei in Lösung und aus der alkalischen Lösung wird durch Salzsäure eine bei 197° schmelzende Substanz gefällt, welche die Eigenschaften des Benzenylazoximcarbinols zeigt. Obschon ich die so dargestellte Verbindung noch nicht analysirt habe, können über die chemische Natur derselben Zweifel nicht wohl obwalten. In diesem Falle aber ergiebt sich aus den zuletzt mitgetheilten Versuchen ein zweiter Weg zur Darstellung des Benzenylazoximcarbinols.

490. Martin Schöpff: Ueber Derivate des *m*-Nitrobenzenylamidoxims und des *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das *m*-Nitrobenzonitril vereinigt sich, wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe[1]), noch leichter als das Benzonitril mit Hydroxylamin zu *m*-Nitrobenzenylamidoxim und dieses geht bei der Einwirkung von Säurechloriden resp. -anhydriden unter Wasserabspaltung in Azoxime über. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der von mir neuerdings untersuchten Umwandlungsproducte des *m*-Nitrobenzenylamidoxims und des *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyls.

m-Amidobenzenylamidoxim, $C_6H_4\overset{(1)}{(NH_2)}\overset{(3)}{C}\langle{}^{NOH}_{NH_2}$.

Die Reduction des Nitrobenzenylamidoxims gelingt leicht mittelst der Limpricht'schen Reaction durch Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure. 10 g Nitrobenzenylamidoxim werden in einem Kolben mit der Auflösung einer zur Reduction genau ausreichenden Menge Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2aq$, 37 g) in concentrirter Salzsäure (250 ccm) übergossen und der Kolbeninhalt häufig durchgeschüttelt. Die Reduction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, und ist schon nach ein bis zwei Stunden durch Quecksilberchlorid kein Zinnchlorür mehr nachzuweisen. Nach Beendigung der Umwandlung wird das Zinn aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und die vom ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit so lange eingedampft, bis sich soeben eine Krystalldecke bildet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz des *m*-Amidobenzenylamidoxims in prismatischen Krystallen aus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether völlig gereinigt. Die Analyse hat zu der Formel: $C_6H_4\overset{(1)}{(NH_2, HCl)}.\overset{(3)}{C}(:NOH)(.NH_2, HCl)$ stimmende Werthe geliefert.

Theorie			Versuch I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	84	37.50	—	—	—	37.62	—
H_{11}	11	4.91	—	—	—	5.45	—
N_3	42	18.75	—	—	—	—	18.69
O	16	7.14	—	—	—	—	—
Cl_2	71	31.70	30.94	31.07	30.77	—	—
	224	100.00					

[1]) Diese Berichte XVIII, 1063.

Das salzsaure *m*-Amidobenzenylamidoxim verliert schon beim Trocknen im luftverdünnten Raume kleine Mengen von Salzsäure; die analytischen Werthe für Chlor sind aus diesem Grunde etwas zu niedrig ausgefallen.

Um das freie *m*-Amidobenzenylamidoxim darzustellen, versetzt man die wässerige Lösung seines Chlorhydrats mit Natriumcarbonat und schüttelt mit Aether aus. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt das *m*-Amidobenzenylamidoxim als gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Es ist mir nicht gelungen, die Krystalle von dem anhaftenden Oele vollständig zu befreien; ich habe daher von der Analyse des freien Amidoxims Abstand genommen.

Fehling'sche Lösung erzeugt in wässerigen Lösungen des *m*-Amidobenzenylamidoxims und seines Chlorhydrats den für die Amidoxime äusserst characteristischen, schmutzig-grünen Kupferniederschlag.

m-Amidobenzenylazoximbenzenyl,

$$C_6H_4\overset{(1)}{(NH_2)}\overset{(3)}{C}\Big\langle{NO \atop N}\Big\rangle C \,.\, C_6H_5.$$

Das *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl wurde mit den verschiedensten Reductionsmitteln behandelt, jedoch nur bei Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium in glatter Weise in die entsprechende Amidoverbindung umgewandelt. Zu dem Ende digerirt man die Auflösung von *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl in überschüssigem, alkoholischem Schwefelammonium zwei bis drei Stunden im Einschlussrohr bei 100°. Bei dem Erkalten setzt sich das *m*-Amidobenzenylazoximbenzenyl zum Theil in concentrisch gruppirten Nadeln an den Wandungen der Röhre ab. Den Inhalt der Röhre bringt man in einen Kolben, versetzt mit concentrirter Salzsäure bis zur sauren Reaction und kocht so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat und die Flüssigkeit klar erscheint. Dieselbe wird heiss filtrirt und daraus die Base durch Ammoniak als voluminöser Niederschlag abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder vorsichtiges Sublimiren wird die Verbindung in langen Nadeln erhalten, welche bei 143° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{14}	168	70.89	70.49	70.68	—
H_{11}	11	4.64	5.29	5.29	—
N_3	42	17.72	—	—	17.88
O	16	6.75	—	—	—
	237	100.00			

Das *m*-Amidobenzenylazoximbenzenyl löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, ist unlöslich in Ligroïn,

desgleichen in Alkalien, sehr wenig löslich auch in Mineralsäuren, mit denen es schwer lösliche Salze bildet, dagegen leicht löslich in Essigsäure.

Um das salzsaure Salz im reinen, für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, wurde trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amidoazoxims geleitet. Die darin nach der Methode von Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab der Theorie entsprechende Werthe:

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O, HCl$	Gefunden
Cl	12.98	12.90 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser selbst beim Erhitzen äusserst schwierig löslich. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Auflösung in überschüssiger Salzsäure scheidet sich ein auch in Alkohol schwierig lösliches Doppelsalz aus; ebenso entstehen auf Zusatz von Goldchlorid, Zinntetrachlorid in Wasser unlösliche Doppelsalze. Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab folgenden Werth:

	Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3O, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	22.28	22.35 pCt.

Benzoylderivat des Amidobenzenylazoximbenzenyls,

$$C_6H_4(\overset{(1)}{N}H . COC_6H_5) . \overset{(3)}{C} \begin{matrix} \diagup N - O \diagdown \\ \diagdown \quad N \quad \diagup \end{matrix} C - C_6H_5.$$

Diese Verbindung lässt sich leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidobenzenylazoximbenzenyl darstellen. Man wendet von Benzoylchlorid einen geringen Ueberschuss an und erhitzt in einem trocknen Gefäss, bis die zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzene Masse nicht mehr Salzsäuredämpfe in erheblicher Menge entwickelt. Der Inhalt des Röhrchens erstarrt beim Erkalten. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wird das Reactionsproduct mit heissem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit von dem unlöslichen Rückstand abgegossen und der letztere wiederholt mit ammoniakhaltigem Wasser behandelt. Durch mehrmaliges Auflösen der dabei ungelöst bleibenden Substanz in absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wird die Verbindung rein erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 213° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{21}	252	73.90	73.57	—
H_{15}	15	4.40	4.99	—
N_3	42	12.32	—	12.52
O_2	32	9.38	—	—
	341	100.00		

Das Benzoylderivat des *m*-Amidobenzenylazoximbenzenyls ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Ligroïn, sowie in Alkalien und Säuren.

m-Oxybenzenylazoximbenzenyl,

$$C_6H_4\overset{(1)}{(OH)}\overset{(3)}{C}\begin{matrix}\diagup N - O \diagdown \\ \diagdown\ \ N\ \ \diagup\end{matrix}C - C_6H_5.$$

Behufs Darstellung dieser Verbindung übergiesst man das *m*-Amidobenzenylazoximbenzenyl mit Salzsäure von 1.10 spec. Gewicht, die man vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt hat. Man fügt darauf allmählich Natriumnitritlösung hinzu und schüttelt unter sehr gelindem Erwärmen um, bis das *m*-Amidobenzenylazoximbenzenyl in Lösung gegangen ist. Das ist der Fall, sobald man die zur Diazotirung erforderliche Menge Natriumnitrit hinzugesetzt hat, und in einer Probe der Flüssigkeit durch Jodzinkstärkelösung Spuren überschüssiger salpetriger Säure nachzuweisen sind. Filtrirt man alsdann rasch, so scheidet sich aus dem Filtrat das nach der Gleichung:

$$C_6H_4\overset{(1)}{(NH_2)}\overset{(3)}{C}\begin{matrix}\diagup N - O \diagdown \\ \diagdown\ \ N\ \ \diagup\end{matrix}C - C_6H_5 + NaNO_2 + 2HCl$$

$$= C_6H_4\overset{(1)}{(N = NCl)}.\overset{(3)}{C}\begin{matrix}\diagup N - O \diagdown \\ \diagdown\ \ N\ \ \diagup\end{matrix}C - C_6H_5 + NaCl + 2H_2O$$

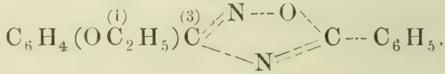
gebildete Diazochlorid in Krystallen aus. Das Diazochlorid ist ziemlich beständig und lässt sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man dasselbe, so verbrennt es lebhaft, explodirt jedoch nicht. Ich habe das obige Diazochlorid nicht analysirt, da ich es nicht völlig frei von dem Chlorhydrat des *m*-Amidobenzenylazoximbenzenyls erhalten habe.

Erhitzt man das Filtrat, ohne die Abscheidung des obigen Diazochlorids abzuwarten, allmählich, so tritt Stickstoffentwicklung ein; die Flüssigkeit trübt sich zusehends und bei dem Erkalten scheidet sich das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl in hellgelb gefärbten Flocken aus. Die Verbindung, welche ein Phenolhydroxyl enthält, wird von Alkalilauge leicht aufgenommen. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in hellgelben Nadeln gewonnen, welche bei 163^0 schmelzen, kaum löslich selbst in siedendem Wasser sind und sich unschwer in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, nicht aber in Ligroïn lösen. Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Substanz unzersetzt sublimirbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{14}	168	70.59	70.39	70.27	—
H_{10}	10	4.20	5.41	4.19	—
N_2	28	11.76	—	—	12.06
O_2	32	13.45	—	—	—
	238	100.00			

Aethyläther des *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyls,



Zur weiteren Charakterisirung der zuletzt beschriebenen Verbindung habe ich den Aethyläther derselben dargestellt. Zu dem Ende nimmt man das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl in absolutem Alkohol auf, versetzt mit der berechneten Menge Natriumalkoholat, giebt allmählich einen geringen Ueberschuss von Jodäthyl hinzu und erwärmt ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade. Die von ausgeschiedenem Jodnatrium abfiltrirte alkoholische Lösung wird eingedampft, danach mit Wasser und behufs Bindung der kleinen Mengen unveränderten *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyls mit wenig Natronlauge versetzt. Schüttelt man die Flüssigkeit alsdann mit Aether aus und verdunstet denselben, so hinterbleibt der Aethyläther des *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyls, welcher durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser vollends gereinigt wird. Er wird so in Gestalt einer wolligen, bei 71^0 schmelzenden Krystallmasse erhalten, welche von Alkalilauge nicht aufgenommen wird, im Uebrigen aber die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl zeigt.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	72.18	71.97	—
H_{14}	14	5.26	5 87	—
N_2	28	10.53	—	10.74
O_2	32	12.03	—	—
	266	100.00		

In einer früheren Publication[1]) habe ich eine durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf *m*-Nitrobenzenylamidoxim erhaltene Verbindung beschrieben und vorläufig als Aethylurethanabkömmling des *m*-Nitrobenzenylamidoxims bezeichnet, die chemische Constitution

[1]) Diese Berichte XVIII, 1066.

dieser Substanz aber noch unentschieden gelassen. Versuche, über welche Hr. Ernst Falck in der vorstehenden Mittheilung berichtet, sowie anderweitige, im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtungen haben ergeben, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf die Amidoxime zunächst der Wasserstoff in der Oximidgruppe dieser Körper durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers, $CO_2C_2H_5$, ersetzt wird. Danach können auch über die chemische Constitution der von mir auf analogem Wege erhaltenen Verbindung, welche ebenfalls saure Eigenschaften nicht mehr zeigt, also in Alkalilauge unlöslich ist, Zweifel nicht mehr obwalten. Die Zusammensetzung der betreffenden Substanz ist demnach durch die Formel:

$$\overset{(1)}{C_6H_4}(\overset{(3)}{NO_2})C \begin{cases} N.OCO_2C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

auszudrücken und dieselbe im Sinne der von Hrn. Falck gewählten Nomenclatur als *m*-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthyläther zu bezeichnen.

491. Friedrich Gross: Ueber Abkömmlinge des Phenyloxäthenylamidoxims.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Bei den Umwandlungen, welche früher[1]) mit dem Phenyloxäthenylamidoxim vorgenommen worden sind, ist die Amidogruppe desselben meist unangegriffen geblieben. Es wurde deshalb nunmehr eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche auch diese in Reaction gezogen werden sollte. Wie die im Folgenden beschriebenen Verbindungen zeigen, ist dieses Ziel zum Theil erreicht worden.

Phenyloxäthenyluramidoxim,
$C_6H_5CH(OH)C(:NOH)(NHCONH_2)$,

wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle des salzsauren Amidoxims und Kaliumcyanat in concentrirter wässeriger Lösung zusammenbringt. Das Uramidoxim scheidet sich dabei sofort in reichlicher Menge in Form kleiner, concentrisch gruppirter Krystallblättchen ab. Der Rest,

[1]) Diese Berichte XVIII, 1074.

der im Wasser gelöst bleibt, wird demselben durch Schütteln mit Aether entzogen.

Die Substanz wird rein erhalten durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform oder aus Aether. Aus ersterem bekommt man sie in weissen, glasglänzenden Blättchen, aus letzterem in feinen kurzen Nadeln. Sie hat den Schmelzpunkt 127°, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, noch mehr in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Von Salzsäure und auch von Alkalilauge wird sie aufgenommen, woraus hervorgeht, dass das Hydroxyl der Oximidgruppe des Amidoxims bei der Bildung dieses Körpers nicht in Reaction getreten ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.
C_9	108	51.67	51.93	51.50	—	—
H_{11}	41	5.26	6.11	5.59	—	—
N_3	42	20.10	—	—	19.82	20.17
O_3	48	22.97	—	—	—	—
	209	100.00				

Phenyloxäthenyl-phenyluramidoxim,
$C_6H_5CH(OH)C(:NOH)(.NHCONHC_6H_5)$.

Behufs Darstellung desselben wird das Phenyloxäthenylamidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Carbanil unter Erwärmen gut durchgemengt. Nach kurzer Zeit entsteht ein weisses, körniges Pulver. Dasselbe wird durch mehrmaliges Aufnehmen in heissem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten ziemlich vollständig wieder ausscheidet, gereinigt. Der im Alkohol noch gelöste Rest kann durch Fällen mit Wasser gewonnen werden. Die Substanz krystallisirt in äusserst kleinen, weissen Nadeln, welche bei 155° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, in Wasser fast gar nicht. Von Salzsäure und Alkalilauge werden sie nur wenig aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.
C_{15}	180	63.16	62.06	62.95	—	—
H_{15}	15	5.26	5.73	5.60	—	—
N_3	42	14.74	—	—	15.44	15.09
O_3	48	16.84	—	—	—	—
	285	100.00				

Die obige Verbindung besitzt, wie schon bemerkt, nicht mehr ausgesprochen saure Eigenschaften. Um einen sicheren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Frage zu gewinnen, ob bei der Bildung derselben

die Amidogruppe des Amidoxims betheiligt ist, ob also der zuletzt beschriebene Körper thatsächlich ein Uramidoxim ist, habe ich geprüft, ob der Aethyläther des Phenyloxäthenylamidoxims, welcher an Stelle der reactionsfähigen Oximidgruppe des Amidoxims die nur schwierig veränderliche Aethoximidgruppe enthält, ebenso wie das Phenyloxäthenylamidoxim mit Carbanil reagirt.

Phenyloxäthenyl-phenyluramidoximäthyläther,
$C_6H_5CH(OH)C(:NOC_2H_5)(.NHCONHC_6H_5)$.

Dieser Körper ist in der That leicht durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen von Phenyloxäthenylamidoximäthyläther und Carbanil zu erhalten. Die Vereinigung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, Erwärmen befördert dieselbe. Das Reactionsproduct ist nach dem Erkalten eine weisse, harte Masse, oder, wenn ein Ueberschuss von Carbanil vorhanden war, ein zäher Teig, welcher beim Stehen unter Wasser erhärtet. Die Substanz wird durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt, wodurch man sie zuletzt in Form feiner weisser Blättchen bekommt. Aus Aether und aus Benzol krystallisirt sie in weissen, undurchsichtigen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119°. Alkohol, Aether und Benzol lösen sie, Wasser dagegen nicht. Von Alkalilauge wird sie nicht aufgenommen, von Salzsäure sehr wenig.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{17}	204	65.18	65.04	—
H_{19}	19	6.07	6.26	—
N_3	42	13.42	—	13.36
O_3	48	15.33	—	—
	313	100.00		

Die vorstehende Verbindung ist unzweifelhaft ein Uramidoxim. Da Carbanil auf freies Phenyloxäthenylamidoxim in genau gleicher Weise und unter denselben Bedingungen einwirkt, so darf das Product auch dieser Reaction im Sinne der dafür mitgetheilten Formel mit Sicherheit als Uramidoxim angesprochen werden.

Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthyläther,
$C_6H_5 . CH(OH) - C . (NH_2)(:NOCO_2C_2H_5)$.

Erhitzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Chlorkohlensäureäthyläther und Phenyloxäthenylamidoxim auf dem Wasserbade, so entsteht nach kurzer Zeit ein weisser Syrup, aus dem beim Erkalten und Stehenlassen eine harte Masse wird. Mit Wasser über-

gossen, verwandelt sie sich sofort in ein auf dem Wasser schwimmendes Oel, das rasch wieder krystallinisch erstarrt. Die entstandene Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen, bis sie frei von Salzsäure ist, dann getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. So dargestellt, bildet die Substanz äusserst kleine, weisse Nadeln, welche bei 106—107° schmelzen. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter und ohne Veränderung zu erleiden, in heissem Wasser; von Alkohol und Aether werden sie leicht, von Benzol und Chloroform schwer aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	55.46	55.32	—
H_{14}	14	5.88	6.32	—
N_2	28	11.76	—	12.03
O_4	64	26.90	—	—
	238	100.00		

Die Verbindung löst sich leicht in Salzsäure, zeigt aber nicht mehr saure Eigenschaften, und ist demnach durch Austausch des in der Oximidgruppe des Phenyloxäthenylamidoxims vorhandenen Wasserstoffs gegen den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers, $CO_2C_2H_5$, entstanden, wie dies durch die oben mitgetheilte Constitutionsformel zum Ausdruck gebracht wird. Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass Chlorkohlensäureäthyläther auf den Aethyläther des Phenyloxäthenylamidoxims unter gleichen Bedingungen überhaupt nicht reagirt. Versuche, den Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol in eine Verbindung umzuwandeln, welche dem von E. Falck in einer der vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Benzenylazoximcarbinol analog zusammengesetzt ist, haben bislang nicht zu dem angestrebten Ziele geführt. Der Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthyläther zersetzt sich unter Bildung von Benzaldehyd, wenn man denselben längere Zeit mit Wasser bezw. verdünnter Alkalilauge erhitzt, d. h. den nämlichen Bedingungen aussetzt, unter denen die Umwandlung des Benzenylamidoximkohlensäureäthyläthers in Benzenylazoximcarbinol gelingt.

Carbonylderivat des Phenyloxäthenylamidoxims,
$[C_6H_5CH(OH)C.(NH_2)(:NO-)]_2CO$.

Diese Verbindung wird erhalten, indem man fein zerriebenes Phenyloxäthenylamidoxim in kleinen Portionen in eine Auflösung von Carbonylchlorid in Benzol trägt und die Mischung gut durcharbeitet, bis das Ganze einen gleichmässigen, zähen Teig bildet, welcher nach dem Vertreiben des Benzols in ein weisses Pulver zerfallen muss. Das-

selbe wird mit Wasser gewaschen, damit das gleichzeitig entstandene salzsaure Phenyloxäthenylamidoxim möglichst entfernt wird, dann in Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen scheiden sich weisse, silberglänzende Blättchen aus, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Sie schmelzen bei 131°. In Alkohol und Aether lösen sie sich, in Benzol schwer, ebenso in Wasser.

Die Analyse zeigt, dass dem Körper die obige Formel zukommt.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{17}	204	56.98	56.45	56.75	—
H_{18}	18	5.03	5.97	5.47	—
N_4	56	15.64	—	—	15.88
O_5	80	22.35	—	—	—
	358	100.00.			

Die Verbindung wird von Salzsäure, nicht aber von Alkalilauge aufgenommen. Bei dem Erhitzen mit Natronlauge wird daraus Benzaldehyd abgespalten.

Die Abwesenheit aller sauren Eigenschaften im Verein mit den Ergebnissen der Elementaranalyse zeigt an, dass die Substanz sich bildet, indem in den Oximidgruppen zweier Moleküle des Phenyloxäthenylamidoxims der Wasserstoff durch die Carbonylgruppe, CO, ersetzt wird und dass ihr demnach die oben mitgetheilte Constitutionsformel zukommt.

Einige weitere von mir angestellte Versuche, welche wiederum auf die Umwandlung der Amidogruppe des Phenyläthenylamidoxims abzielten, haben entweder keine oder noch nicht völlig aufgeklärte Resultate ergeben.

Phenylsenföl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Amidoxim. Bei dem Erhitzen tritt unter Abscheidung von Schwefel eine heftige Reaction ein, bei welcher Phenyloxäthenylamidoxim und Phenylsenföl vollständig zersetzt werden.

Cyangas, welches bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage mit gepulvertem Phenyloxäthenylamidoxim in Berührung bleibt, verwandelt dasselbe in eine schwarze Masse. Dieselbe Erscheinung tritt in kurzer Zeit ein, wenn die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wird. Eine gut charakterisirte chemische Verbindung habe ich aus den Producten dieser Reaction nicht isoliren können.

Gasförmiges Chlorcyan, in wasserfreien Aether geleitet, in welchem das Phenyloxäthenylamidoxim sich fein vertheilt befindet, verändert dasselbe in der Weise, dass sich salzsaures Phenyläthenylamidoxim bildet, das ungelöst bleibt, und eine zweite Verbindung ent-

steht, welche bei dem Abdunsten des abfiltrirten Aethers neben viel durch Zersetzung entstandenem Benzaldehyd als weisse, zähe Masse zurückbleibt. Beim Stehen unter Benzol wird diese Substanz hart. In Alkohol löst sie sich und nach Verdunsten desselben erhält man eine weisse, krystallinische Substanz, die bei ca. 120° schmilzt. Die von diesem Körper bislang erhaltenen Ausbeuten waren sehr gering; ich habe daher die Untersuchung desselben nicht weiter verfolgt.

492. Peter Knudsen: Ueber Abkömmlinge des Phenyläthenylamidoxims.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCXI; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich das Phenyläthenylamidoxim und eine Anzahl von Derivaten desselben beschrieben. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung habe ich die nachstehenden Resultate erhalten.

Phenyläthenyl-phenyluramidoximäthyläther,

$$C_6H_5-CH_2-C(.NH-CO-NHC_6H_5)(:NOC_2H_5).$$

Das Phenyläthenylamidoxim vereinigt sich, wie ich bereits berichtet habe[2]), mit Carbanil zu Phenyläthenyl-phenyluramidoxim.

Um weiter darzuthun, dass diese Verbindung ein wirkliches Uramidoxim ist, d. h. dass bei der Bildung derselben sich thatsächlich die Amidogruppe des Phenyläthenylamidoxims und nicht die Oximidgruppe desselben betheiligt, habe ich geprüft, ob Carbanil in gleicher Weise wie auf Phenyläthenylamidoxim auf den Aethyläther desselben reagirt, welcher neben der Amidogruppe die wenig reactionsfähige Aethoximidgruppe enthält. Es ist dies in der That der Fall. Die Auffassung des Productes der Einwirkung von Carbanil auf Phenyläthenylamidoxim als Uramidoxim wird dadurch bestätigt.

Digerirt man äquivalente Mengen von Phenyläthenylamidoxim und Carbanil auf dem Wasserbade, so erstarrt nach beendigter Reaction das Gemisch zu einer harten Masse, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 148° liefert.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1068.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1074.

Der Phenyläthenyl-phenyluramidoximäthyläther löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sowie Ligroïn und ist unlöslich in Wasser. Von Salzsäure wird er aufgenommen, zeigt aber durchaus keine sauren Eigenschaften mehr.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{17}	204	68.71	68.72	—
H_{19}	19	6.40	6.73	—
N_3	42	14.14	—	14.05
O_2	32	10.75	—	—
	297	100.00		

Ebenso wie Fr. Gross[1]) die Wechselwirkung zwischen Cyansäure, Chlorkohlensäureäthyläther, sowie Phenylsenföl einerseits und Phenyloxäthenylamidoxim andererseits studirt hat, habe ich die Einwirkung der zuerst genannten Agentien auf Phenyläthenylamidoxim geprüft. Es ist mir jedoch bislang nicht gelungen, in diesen Fällen glatte Umsetzungen herbeizuführen. Das Phenyläthenylamidoxim reagirte damit entweder gar nicht oder lieferte, wenn man die Temperatur behufs Einleitung der Reaction steigerte, Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung, unter denen besonders Benzylcyanid vielfach beobachtet wurde.

Um meinerseits einen Beitrag zur Prüfung der Frage zu liefern, ob eine von O. Schulz[2]) aufgefundene Reaction von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Benzenylamidoxim eine allgemeine Reaction der Amidoxime ist, habe ich alsdann die Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf das Phenyläthenylamidoxim untersucht.

Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,

$$C_6H_5CH_2-C\begin{matrix}\diagup N-O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C-CH_2-CH_2-CO_2H.$$

Schmilzt man in einem trocknen Gefässe Phenyläthenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Bernsteinsäureanhydrid zusammen, so findet eine ziemlich energische Reaction statt. Man beobachtet das Auftreten von Wasserdämpfen, welche sich an den kälteren Theilen des Gefässes verdichten.

Das Reactionsproduct ist leicht löslich in Natronlauge und lässt sich aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in krystallisirtem Zustande abscheiden.

---

[1]) Siehe die vorstehende Mittheilung.

[2]) Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung des genannten Autors.

Der so erhaltene Körper ist eine starke Säure, gelinde röthlich gefärbt und durch geringe Mengen von Phenylessigsäure verunreinigt. Zum Zweck der Reinigung führt man die neue Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in ihr Calciumsalz über, entfärbt die Lösung des Calciumsalzes durch Thierkohle und fällt mit Salzsäure. Die geringen Mengen von anhaftender Phenylessigsäure werden durch wiederholtes Umkrystallisiren der Verbindung aus siedendem Wasser entfernt, welches die Phenylessigsäure leichter als die neue Säure aufnimmt. Die letztere ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wird schwer von kaltem Wasser und leichter von heissem Wasser aufgenommen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen Stäbchen und wird aus Lösungen ihrer Salze durch Chlorwasserstoffsäure in Blättchen gefällt, welche bei 59—60° schmelzen. Sie ist nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2-C(:NOH)(.NH_2) + C_2H_4<{CO \atop CO}>O$$

$$= C_6H_5.CH_2-C\left\langle {N-O \atop N} \right\rangle C-CH_2-CH_2-CO_2H + H_2O$$

entstanden. Bernsteinsäureanhydrid reagirt mithin genau ebenso auf Phenyläthenylamidoxim, wie auf Benzenylamidoxim.

Ich habe daher die neue Säure in Uebereinstimmung mit der von O. Schulz gewählten Nomenclatur Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure benannt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{12}	144	62.07	61.74	—	—
H_{12}	12	5.17	5.56	—	—
N_2	28	12.06	—	11.66	12.20
O_3	48	20.70	—	—	—
	232	100.00.			

Aus genau mit Ammoniak neutralisirten, wässerigen Lösungen der Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure wird durch Kupfersulfat, ein blaugrünes Kupfersalz, durch Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt.

Analyse des Kupfersalzes:

Ber. für $(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2Cu$		Gefunden
Cu	12.00	12.23 pCt.

Analyse des Silbersalzes:

Ber. für $C_{12}H_{11}N_2O_3Ag$		Gefunden
Ag	31.86	31.66 pCt.

493. Gustav Müller: Ueber Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXII: eingegangen am 15. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich versucht, aus den drei isomeren Cyanbenzoësäuren die entsprechenden Benzenylamidoximcarbonsäuren von der allgemeinen Formel: $C_6H_4(C:NOH.NH_2)CO_2H$, darzustellen und theile im Folgenden die ersten bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate mit.

Wenn man eine wässerige Lösung des Natriumsalzes von *m*- oder *p*-Cyanbenzoësäure mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins und der zur Bindung der darin vorhandenen Salzsäure genau erforderlichen Menge Sodalösung versetzt und das Gemisch circa 8 Stunden in einer verschlossenen Selterwasserflasche digerirt, so fällt bei dem Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure ein Gemisch von *m*- bezw. *p*-Phtalsäure, *m*- bezw. *p*-Cyanbenzoësäure und einer dritten stickstoffhaltigen Säure, voraussichtlich Benzenylamidoxim-*m*- bezw. -*p*-carbonsäure, aus. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, das bei jeder dieser Reactionen erhaltene Gemenge dreier verschiedener organischer Säuren scharf von einander zu trennen.

Ich bin daher, um die Benzenylamidoximcarbonsäuren zunächst im reinen Zustande kennen zu lernen, bei der Darstellung derselben von den Aethyläthern der entsprechenden Cyanbenzoësäuren ausgegangen und habe die betreffenden Versuche zuerst in der Parareihe angestellt.

Ich habe durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der *p*-Nitrobenzoësäure den Aethyläther derselben dargestellt, diesen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure u. s. w. in den bei 95° schmelzenden Aethyläther der *p*-Amidobenzoësäure umgewandelt und aus letzterem nach der Methode von T. Sandmeyer[1]) den *p*-Cyanbenzoësäureäthyläther bereitet. Diese Verbindung löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in Nadeln, welche bei 54° schmelzen. Da ich Angaben über diesen Körper in der Literatur nicht gefunden habe, theile ich die Ergebnisse der Elementaranalyse desselben mit:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	68.57	68.44	—
H_9	9	5.15	5.60	—
N	14	8.00	—	7.99
O_2	32	18.28	—	—
	175	100.00		

[1]) Diese Berichte XVIII, 1496.

Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther,

$$C_6H_4(\overset{(1)}{C}O_2C_2H_5)(C:\overset{(4)}{N}OH \,.\, NH_2).$$

Digerirt man den soeben beschriebenen *p*-Cyanbenzoësäureäthyläther in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins, dem man die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge Sodalösung hinzugesetzt hat, etwa 8 Stunden in einer verschlossenen Selterwasserflasche bei 60—100°, so scheidet sich bei dem Verdunsten des Alkohols der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther in Krystallen aus. Die Verbindung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und schmilzt im reinen Zustande bei 135°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	57.69	57.67	—
H_{12}	12	5.77	6.16	—
N_2	28	13.46	—	12.97
O_3	48	23.08	—	—
	208	100.00		

Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure,

$$C_6H_4(\overset{(1)}{C}O_2H)(C:\overset{(4)}{N}OH \,.\, NH_2).$$

Der obige Aether wird sofort verseift, wenn man die Auflösung desselben in Alkalilauge gelinde erwärmt. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Salzsäure eine stickstoffhaltige, über 330° schmelzende Säure, welche mit Fehling'scher Lösung den für die Amidoxime charakteristischen grünen Niederschlag giebt und unzweifelhaft die gesuchte Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure ist.

Ich beabsichtige, diese Säure sowie ihre auf analogen Wegen dargestellten Isomeren weiter zu untersuchen und hoffe, dass die genaue Erforschung ihrer Eigenschaften mich auch dazu führen wird, ein Verfahren aufzufinden, um diese Verbindungen aus den Producten der directen Einwirkung von Hydroxylamin auf die drei isomeren Cyanbenzoësäuren zu isoliren.

494. B. Lepsius: Ueber die Abnahme des gelösten Sauerstoffs im Grundwasser und einen einfachen Apparat zur Entnahme von Tiefproben in Bohrlöchern.

(Eingegangen am 15. August.)

Beim Bau der neuen Wasserversorgungsanlage in Frankfurt a./M. habe ich Gelegenheit gehabt, einige Untersuchungen über die Abnahme des Gehalts des im sog. Stadtwalde befindlichen Grundwassers an gelöstem Sauerstoff anzustellen, deren Resultate[1]) ich mir der Gesellschaft mitzutheilen erlaube.

Nachdem die Untersuchungen von Finkener[2]) über die Ursachen des Eisengehaltes des Tegeler Leitungswassers für Berlin die Wichtigkeit eines reichlichen Sauerstoffgehalts in dem zur Städteversorgung benutzten Grundwasser gezeigt haben, ist man neuerdings darauf hingewiesen worden, zur Vermeidung von ähnlichen Calamitäten hierauf bei den zu hebenden Grundwasserschichten Rücksicht zu nehmen.

Finkener hat in diesen Untersuchungen nachgewiesen, dass eine solche Gefahr der Eisenauflösung durch das Wasser überall eintreten kann, wo durch allmähliche Oxydationsvorgänge der Sauerstoffgehalt beträchtlich sinkt, während gleichzeitig der Kohlensäuregehalt steigt. Während nach Bunsen ein Wasser von 10^0, welches bei derselben Temperatur andauernd mit Luft in Berührung gewesen ist, im Liter 12.7 ccm Stickstoff und 6.8 ccm Sauerstoff enthält, oder 34.08 pCt. Sauerstoff, fand Finkener im Wasser der unweit des Tegeler Sees versenkten Brunnen auf 10.91 ccm Stickstoff pro Liter nur 1.75 ccm Sauerstoff oder 13.8 pCt. Das Wasser des Tegeler Sees enthielt dagegen 14.56 ccm Stickstoff und 6.09 ccm Sauerstoff oder 29.5 pCt. Sauerstoff vom Stickstoffsauerstoffgehalt pro Liter. Bei dem Durchsickern des Seewassers nach den tieferen Schichten des Grundwassers war demnach der Sauerstoffgehalt von 29.5 auf 13.8 pCt. gesunken. Wie schnell in einem mit organischen Resten in Berührung kommendes Wasser seinen Sauerstoffgehalt verliert, geht aus den Untersuchungen von Reichard hervor, welcher Regenwasser bei 15—20^0 C. mit Torf versetzte. Das Wasser büste bereits nach 5 Stunden $^4/_5$ seines Sauerstoffgehaltes ein und nach 48 Stunden waren nur noch Spuren vorhanden. Aehnlich verhält sich nach Miller das Themsewasser bei

[1]) Die sonstigen analytischen Resultate werden in den Berichten des phys. Vereines zu Frankfurt a./M. veröffentlicht.

[2]) Zur Tegeler Wasserfrage. Berlin 1884.

London. Oberhalb der Stadt, bei Kingston, verhält sich der gelöste Sauerstoff zum Stickstoff wie 1 : 2 unterhalb London, bei Woolwich wie 1 : 52. Peligot fand im Wasser des Greveller Bohrloches 14 ccm Gas mit 22 pCt. Kohlensäure und 78 pCt. Stickstoff, aber keinen Sauerstoff. In einigen Brunnen in St. Denis von einer Tiefe von 60—100 m fand Girardin ebenfalls keine Spur von Sauerstoff.

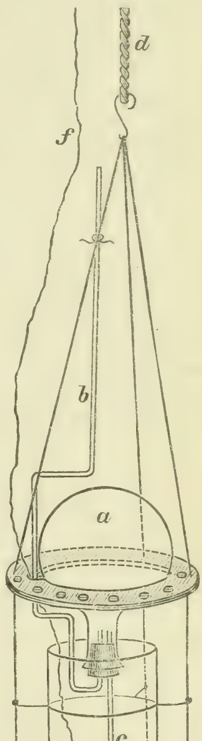
Die zur Städteversorgung benutzten Grundwasser stammen in den meisten Fällen aus Sandschichten, welche mehr oder weniger eisenhaltig sind. Hier kann man die allmählige Abnahme des Sauerstoffs im Grundwasser schon ganz äusserlich an den Bohrproben erkennen. Diejenigen der oberen Sandchichten sind roth oder gelb gefärbt, während bei zunehmender Tiefe diese Färbung mehr und mehr abnimmt und in dem Maasse, wie das Eisenoxyd in Oxydul übergeht, einer grauen oder schwärzlichen Färbung Platz macht. In diesen eisenoxydulhaltigen Schichten hat ein kohlensäurehaltiges Wasser Gelegenheit, Eisen aufzulösen, wenn nicht ein genügender Sauerstoffgehalt vorhanden ist, welcher etwa gelöstes Ferrocarbonat wieder in Kohlensäure und Eisenoxyd zerlegt, welch' letzteres dann durch organische Substanzen wieder zu Oxydul reducirt werden kann. Je nach der Geschwindigkeit des Grundwasserstromes, der Menge der sich oxydirenden organischen Substanzen, der hierdurch gebildeten freien Kohlensäure, der vorhandenen Menge Eisenoxyduls und des disponiblen Sauerstoffs wird sich in jeder Tiefe ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen Reactionen einstellen, welcher in dem jeweiligen Sauerstoffgehalte des Wassers einen Ausdruck findet. Und zwar wird im Allgemeinen mit der Sauerstoffabnahme die Möglichkeit der Eisenauflösung zunehmen. Kommt schliesslich ein solches eisencarbonathaltiges Wasser an die Atmosphäre, so findet nach kurzem Stehen an der Luft, vielleicht auch schon beim Zusammentreffen mit Luft in den Pumpen oder Rohrleitungen eine Ausscheidung von Eisenoxyd statt; das Wasser wird gelb und missfarbig.

Noch eine zweite, nicht minder lästige Reaction kann bei Abwesenheit von Sauerstoff und fortschreitender Oxydation organischer Substanzen in dem Wasser eintreten, indem bei Anwesenheit von Gyps Schwefelcalcium gebildet wird, was mit der Kohlensäure des Wassers oder der Luft Schwefelwasserstoff entwickelt.

Um bei der neuen Wasserversorgungsanlage im sog. Frankfurter Stadtwalde gegen dergleichen Calamitäten, wie sie anderswo aufgetreten sind, sicher zu sein, wurden aus einigen Bohrlöchern, welche zu diesem Zwecke in verschiedene Tiefen getrieben worden, unter völligem Luftabschluss Wasserproben entnommen, in welchen nach der Bunsen'schen Methode Gasbestimmungen vorgenommen wurden. Die Entnahme dieser Tiefproben bot einige Schwierigkeiten. Obwohl in

der Literatur[1]) dergleichen Apparate behufs Gasbestimmungen im Wasser mehrfach beschrieben worden, so eignete sich für diesen Fall keiner derselben, hauptsächlich weil die Bohrlöcher nur einen Durchmesser von 8, resp. 15 cm Oeffnung hatten, während die meist für Tiefproben im Meere construirten Apparate weit grössere Dimensionen erforderten.

Es musste ferner der Apparat so beschaffen sein, dass man die Bestimmung selbst, nämlich das Auskochen des Wassers, in demselben vornehmen konnte, ohne das Wasser noch einmal in ein anderes Gefäss umfüllen zu müssen. Nachdem sich luftleere Kolben, deren Verschluss durch eine ausgelöste Feder in der Tiefe geöffnet wurde, sich ebenfalls als ungeeignet erwiesen, weil sie nicht exact genug functionirten, habe ich einen sehr einfachen Apparat zusammengesetzt, welchen ich für ähnliche Zwecke empfehlen kann, da er von jedermann angefertigt werden kann und ganz sicher functionirt.



Aus der beigefügten Zeichnung ergiebt sich die Benutzung fast von selbst. Der Apparat besteht aus einem Eisengestell, dessen oberer Teller den gänzlich mit Quecksilber gefüllten, umgekehrten, ca. 30 ccm fassenden Kolben *a* trägt; durch den festgebundenen Gummistopfen führt das 6 mal gebogene Rohr *b*, welches nach dem Umdrehen des Kolbens ebenfalls ganz mit Quecksilber gefüllt wird, sowie das in eine Capillare ausgezogene, auch damit angefüllte Rohr *c*, welches mit dem Stopfen abschneidet. Die Capillare ist an der Spitze zugeschmolzen, zu einer kleinen Schleife umgebogen und mit einem losen Faden verbunden.

Auf dem unteren Teller, der ebenso wie der obere am Rande durchlöchert ist, steht ein Gefäss *e*; der ganze Apparat hängt an festen Drähten, an denen das Drahtseil *d* befestigt ist. Hat der Apparat die tiefste Stelle des Bohrloches erreicht, so wird durch Anziehen des Fadens *f* die Glasschleife abgerissen; das Quecksilber, welches dem Apparate zugleich als Gewicht dient, läuft in das Gefäss *e*, während durch *b* das Wasser in den Kolben einströmt. Nachdem

[1]) Vergl. Frémy 1836, Compt. rend. 6, 616; Biot, Pogg. Ann. 37, 416; Procupine expedition 1869, Proc. Royal. Soc. 18, 397; Tornöe 1876, Journ. pr. Chem. [2], 19, 401.

sich das Gleichgewicht hergestellt hat, ist der Kolben auf beiden Seiten durch Quecksilber abgeschlossen und kann aufgezogen werden, ohne dass das Wasser mit anderem oder mit Luft in Berührung kommt. Um sicher zu sein, dass man das Wasser aus der dem tiefsten Punkte des Bohrloches entsprechenden Grundwasserschicht erhält, wird kurz vor dem Einsenken des Apparats das Wasser etwas angesaugt. Man hat dann den mit Wasser gefüllten Ballon nur noch mit dem dem Bunsen'schen nachgebildeten Apparate von O. Jacobsen[1]) zu verbinden und kann dann die Gasbestimmung nach der gewöhnlichen Bunsen'schen Methode ausführen.

Die Proben wurden aus drei Bohrlöchern bei der Tiefe von 12, 18 und 25 m entnommen. Hierbei wurden folgende Resultate gewonnen: Das Wasser besass eine Temperatur von 10—11° C. Die Gasmengen sind auf 760 mm und 0° C. reducirt.

Tiefe	12 m		18 m		25 m	
Analyse	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Sauerstoff	5.45 ccm	4.75 ccm	3.41	3.52	1.51	1.90
Stickstoff	16.16 ccm	15.90 ccm	12.05	12.55	11.12	11.76
Zusammen	21.61 ccm	20.65 ccm	15.46	16.07	12.63	13.66
Proc. Sauerstoff	25.21 pCt.	23.00 pCt.	22.05	21.90	11.90	13.90
Mittel	24.06 pCt.		21.97		12.90	

Es geht hieraus hervor, dass bis zu einer Tiefe von 18 m der Sauerstoffgehalt nur allmählich abnimmt: zwischen 12 und 18 m nur um 2 pCt., dass dagegen in den darauffolgenden Schichten die Abnahme ziemlich stark zunimmt, nämlich zwischen 18 m und 25 m von 22 pCt. auf 13 pCt. In der That zeigte auch das Wasser, welches aus der Tiefe von 25 m stammte, bei längerem Stehen an der Luft eine ganz schwach gelbliche Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag, wenn auch noch in keinerlei Bedenken erregender Weise. Immerhin zeigen diese Zahlen, dass man gut thut, das Wasser nicht aus allzu tiefen Schichten zu entnehmen.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass das zur Untersuchung verwendete Wasser aus diluvialen und tertiären Sanden stammt, welche stellenweise von grauen Letten durchsetzt sind; der Grundwasserspiegel befindet sich wenige Meter unter der Terrainoberfläche und senkt sich mit einem Gefälle von ca. 1 : 500 nach dem Flussbette des Mains ab.

Frankfurt a. M., Chem. Lab. des phys. Vereins.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 1.

495. B. Lepsius: Ueber den Wassergehalt verschiedener Holzpapierstoffe.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei Gelegenheit einer Expertise hat sich ein eigenthümlicher Unterschied im Wassergehalt zwischen chemisch und mechanisch hergestellten Holzpapierstoffen herausgestellt, welcher einiges Interesse bietet. Es ist in der Praxis allgemein üblich, bei den in den Handel kommenden Papierrohstoffen dem Preise das Gewicht des »lufttrocknen« Stoffes zu Grunde zu legen.

Da jedoch die Papierstoffe in der Regel mit höherem Wassergehalt in den Handel gebracht werden und überhaupt der Begriff »lufttrocken« ein unbestimmter ist, so pflegt man das sogenannte Lufttrockengewicht dadurch festzustellen, dass man in einer Durchschnittsprobe durch längeres Erhitzen auf 100° das Absoluttrockengewicht feststellt und 12 pCt. Feuchtigkeit hinzurechnet. Die gegenwärtige Untersuchung sollte feststellen, erstens, ob diese 12 pCt. Wassergehalt in »lufttrockner« Papiermasse überhaupt der Wirklichkeit entsprechen, zweitens ob bei Rohstoffen, welche auf verschiedenem Wege hergestellt worden, in dieser Beziehung ein Unterschied wahrzunehmen ist. Eine Voruntersuchung zeigte, dass sich der Wassergehalt in »lufttrocknem« Papierstoffe, wie zu erwarten war, schon bei geringen Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen der Luft in nicht unbedeutendem Masse veränderte. Es war daher nothwendig in dieser Beziehung eine feste Basis zu gewinnen, indem ein mittlerer Temperaturgrad, nämlich 20° C. und Feuchtigkeitsgehalt, nämlich 55 pCt. Feuchtigkeit (nach Hottinger's Procenthygrometer) als Norm angenommen wurden.

Zu der Untersuchung wurden von verschiedenen Fabriken Stoffproben eingezogen und zwar mit dem Feuchtigkeitsgehalt, wie der Stoff von der Maschine kommt. Aus den verschiedenen Sendungen wurden Durchschnittsproben genommen und von jeder derselben 100 g abgewogen. Dieselben wurden nunmehr in einen Raum gebracht, in welchem für längere Zeit die constante Temperatur von 20° und der Feuchtigkeitsgehalt von 55 pCt. erhalten wurde und so lange darin gelassen, bis sie ein constantes Gewicht angenommen hatten, was durch öfteres Wägen innerhalb desselben Raumes controlirt wurde. Die hierdurch erhaltenen Zahlen entsprachen einem Lufttrockengehalte unter den als Norm angenommenen Bedingungen. Die darauf folgende Bestimmung des Absoluttrockengewichtes geschah mit dem Kirchner-schen Patent-Trocken-Prüfer, welcher hierfür in der Praxis verwendet wird, und sich durch zweckmässige Construction, leichte Handhabung

und sichere Einstellung auf die gewünschte Temperatur von genau 100° vorzüglich zu diesem Zwecke eignet.

Die Proben wurden ebenfalls bis zu constantem Gewicht darin belassen und gestatteten nun einen sicheren Vergleich zwischen Lufttrocken- und Absoluttrockengewicht zu ziehen.

Für diese Wägungen von Gegenständen, welche bei geringem Gewicht ein ziemlich grosses Volumen haben, hat sich die Post'sche Zeigerwage gut bewährt, welche ein schnelles Abwägen gestattet, was hierbei besonders wünschenswerth war, und doch eine für diese Bestimmungen genügende Genauigkeit bis zu $\frac{1}{40}$ g gewährt.

Die ursprünglichen feuchten Proben von 100 g hatten dabei folgende Gewichte angenommen:

No.	Stoffprobe	l = lufttrocken bei 20° u. 55 pCt. g	a = absolut-trocken bei 100° g	x = Wasser-zuschlag auf 100 a. pCt.	x abgerundet pCt.
1	Aspenschleifstoff, weiss	41.725	37.350	11.70	12
2	Fichtenschleifstoff, weiss	35.075	31.325	11.94	12
3	Fichtenschleifstoff, braun	26.700	23.900	11.71	12
4	Stroh-Natron-Cellulose, gebleicht	35.125	32.150	9.25	10
5	Holz-Natron-Cellulose, ungebl. .	48.300	44.150	9.40	10
6	Holz-Natron-Cellulose, gebleicht	48.975	44.600	9.80	10
7	Holz-Sulfit-Cellulose, ungebl. . .	39.900	36.250	10.07	10

Die Grösse x ist aus der Formel $x = 100\left(\frac{a}{l} - 1\right)$ berechnet, d. h. es müssen x pCt. Wasser zu 100 Gewichtstheilen der Absoluttrockensubstanz zugeschlagen werden, um das Normallufttrockengewicht zu erhalten, nach welchem der Verkaufspreis bestimmt werden soll.

Aus den gewonnenen Zahlen ergiebt sich, dass die bisher in der Praxis benutzte Zahl von 12 pCt. als Zuschlag zum Absoluttrockengewicht der Wirklichkeit entspricht, jedoch nur bei denjenigen Papierstoffen, welche auf mechanische Weise aus dem Holz hergestellt werden, den sogenannten Holzschleifstoffen. Es erscheint indessen nicht gerechtfertigt, diese Zahl auch auf diejenigen Papierrohstoffe anzuwenden, welche durch chemische Einwirkung, sei es nach dem Natron- oder dem Sulfitverfahren entstanden sind. Für die letzteren, die sog. Cellulose, würde vielmehr ein Feuchtigkeitszuschlag von 10 pCt. zu 100 Theilen Trockensubstanz der Wirklichkeit entsprechen.

Frankfurt a. M., Chem. Lab. des phys. Vereins.

496. Robert Otto und Adelbert Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren.

(Schluss.)

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. August.)

II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren.

Nachdem der Eine von uns in einer früheren Abhandlung [1]) dargelegt hat, dass die Verbindungen, welche durch Substitution von Alkoholradicalen an Stelle des Säurewasserstoffs der Sulfinsäuren, bei Wechselwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen und Alkylhaloïden, sich bilden, keineswegs, wie man hätte vermuthen sollen, Ester der Sulfinsäuren, sondern Sulfone darstellen, ergab sich die weitere Frage, ob es nicht möglich sei, die in Rede stehenden Säuren auf anderem Wege in die den Sulfonen isomeren zusammengesetzten Aether zu verwandeln. Schon ausgangs jener Abhandlung wurde mitgetheilt, dass bei Einwirkung von Salzsäure auf eine äthylalkoholische Lösung von Sulfinsäuren unter geeigneten Bedingungen muthmaasslich mit den Sulfonen gleich zusammengesetzte Körper entständen, die, weil sie sich durch Aetzalkalien leicht in sulfinsaure Salze und Alkohol zerlegen liessen, nur als die Ester von Sulfinsäuren angesprochen werden könnten.

Wenn die damals in baldige Aussicht gestellten abschliessenden Mittheilungen über die Frage nach der Existenz solcher Derivate der Sulfinsäuren bislang nicht erfolgt sind, so ist dieses, abgesehen von äusseren Gründen, namentlich darauf zurückzuführen, dass es bei der Unbeständigkeit der Sulfinsäuren, der Leichtigkeit, womit sich diese Verbindungen oxydiren oder in Folge von Temperaturerhöhung, zumal bei Gegenwart von wasserentziehend wirkenden Substanzen, wie Salzsäure, in die sogenannten Disulfoxyde und Sulfonsäuren übergehen, nicht gelingen wollte, diejenigen Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter welchen sich die Esterificirung der in Rede stehenden Säuren ohne jede Bildung von Nebenproducten vollzieht. In keinem Falle wurden Producte erhalten, deren elementare Zusammensetzung mit der der gesuchten Ester völlig übereinstimmte, häufig aber solche, die nach ihrem chemischen Verhalten nur wesentliche Mengen dieser Verbindungen enthalten konnten, mitunter solche, die vorwiegend aus Disulfoxyden mit ganz untergeordneten Mengen der Ester bestehen mussten. In Hinblick auf diese Erfahrungen schien es angezeigt, mit

[1]) R. Otto, Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren; neue Synthese von Sulfonen. Diese Berichte XIII, 1272.

der Behauptung der Existenz der Sulfinsäureester erst nach dem Auffinden neuer, unterstützender Thatsachen hervorzutreten. Ein glücklicher Zufall hat zu solchen geführt.

Die von dem Einen von uns nachgewiesene interessante Spaltung der alkylsulfonirten Fettsäuren in kohlensaure Salze resp. Kohlensäure und Sulfone bei Einwirkung von Basen resp. schon beim Erhitzen für sich [1]), eine Zerlegung, welche die genannten Säuren als die den Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen erscheinen lässt, legte die Frage nach dem Verhalten des niedrigsten Gliedes ihrer Reihe, der Phenylsulfonameisensäure, unter gleichen Bedingungen nahe. Als zu dem Zwecke zunächst der Aethyläther dieser Säure durch Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaurem Natron dargestellt werden sollte, zeigte sich, dass wider Erwarten diese Verbindungen nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5SO_2Na = CO\begin{matrix}\diagup C_6H_5SO_2 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NaCl \quad (I)$$

auf einander reagirten, sondern dass dabei unter allen Umständen eine reichliche Kohlensäureentwickelung stattfand und unter gewissen Bedingungen ein Reactionsproduct entstand, welches, nach seinem Verhalten beim Erwärmen mit Kalilauge zu schliessen, wobei es sich leicht und völlig in Alkohol und sulfinsaures Salz spaltete, mit einiger Wahrscheinlichkeit als im Wesentlichen aus dem gesuchten Sulfinsäureäther bestehend angesprochen werden durfte [2]). Weitere Versuche, über welche im Nachstehenden berichtet werden soll, haben nun die Richtigkeit dieser Vermuthung bewiesen, d. h. unzweifelhaft dargethan, dass unter geeigneten Bedingungen Chlorkohlensäureäther und z. B. benzolsulfinsaures Natrium vorwiegend nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5SO_2Na = NaCl + CO_2 + C_6H_5SOOC_2H_5 \quad (II)$$

sich zu Chlornatrium, Kohlendioxyd und Benzolsulfinsäureäthyläther zersetzen, dass daneben aber immer der obigen Gleichung I gemäss eine gewisse Menge von Phenylsulfonameisensäureäthyläther resultirt.

A. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf benzolsulfinsaures Natrium.

Zur Darstellung des Estergemisches von Benzolsulfinsäureäther und Phenylsulfonameisensäureäther [3]) fügt man zweckmässig zu einem

[1]) R. Otto, Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Diese Berichte XVIII, 154.

[2]) A. a. O.

[3]) Wir werden es im Folgenden in der Regel kurz »Estergemisch« nennen.

durch kaltes Wasser abgekühlten dünnen und gleichförmigen Brei von fein gepulvertem, reinem benzolsulfinsauren Natrium (oder Kalium) nach und nach in kleinen Antheilen die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthyläther und lässt dann unter zeitweiligem Umschütteln so lange stehen, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr wahrzunehmen und der Geruch nach unzersetztem Chlorkohlensäureester verschwunden ist, was etwa nach 6 Stunden der Fall sein wird. Hierauf setzt man zu der im Wesentlichen aus einer alkoholischen Lösung der entstandenen Ester und etwas freier Sulfinsäure mit suspendirtem Chlornatrium bestehenden Flüssigkeit soviel Wasser, dass alles Kochsalz in Lösung geht und das Estergemisch sich abscheidet. Die saure Reaction der Flüssigkeit beseitigt man demnächst durch Zusatz der eben erforderlichen Menge von kohlensaurem Natrium, schüttelt tüchtig durch und stellt zur Seite. Sobald die Ester sich in Gestalt eines klaren Oeles unter der nicht mehr milchig trüben, wässerigen Flüssigkeit abgeschieden haben, giesst man diese, soweit möglich, ab, nimmt jene in reinem Aether oder in reinem, niedrig siedenden Petroleumäther auf, schüttelt die so entstehenden Lösungen zur Entfernung der in der Regel darin enthaltenen kleinen Menge von freier Sulfinsäure — dem Producte einer geringen Zersetzung, welche der Sulfinsäureäther in der wässerigen Flüssigkeit stets erleidet — mit einer schwachen Lösung von Soda tüchtig durch, lässt bis zur völligen Scheidung der ätherischen von der wässerigen Flüssigkeit stehen, hebt jene dann ab, beseitigt den grössten Theil des Lösungsmittels im Wasserbade, anfangs durch Destillation, dann durch kurzes Erhitzen in einer offenen Schale und bringt das so resultirende Oel zur Entfernung der letzten Antheile von Wasser, Alkohol u. s. w. schliesslich in dünner Schicht ins Vacuum über Schwefelsäure.

Noch empfehlenswerther scheint es nach neueren Erfahrungen zu sein, das Estergemisch dem mit Wasser und kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalichen Reaction versetzten Reactionsproducte sofort durch Aether oder Petroleumäther zu entziehen, ohne zuvor die Trennung der beiden Flüssigkeiten abzuwarten, und dann die wässerige thunlichst zu entfernen. Lässt man auf eine Lösung des sulfinsauren Salzes in einer reichlichen Menge von Alkohol den Chlorkohlensäureäther einwirken, so vollzieht sich die Reaction allerdings schneller als unter den oben angegebenen Bedingungen, wo das Salz grösstentheils sich nur suspendirt in der Flüssigkeit befindet, aber die grössere Menge von Alkohol, die hier zugegen ist, erfordert einen grösseren Zusatz von Wasser zur völligen Abscheidung des Estergemisches und die Aufklärung der milchigen Flüssigkeit erheischt auch eine längere Zeit, wodurch grössere Mengen des Productes verloren gehen. Das Estergemisch der mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung, ohne den grössesten Theil derselben vorher zu entfernen, zu entziehen, kann

aber nicht empfohlen werden, weil dann in den Aether gleichzeitig grosse Mengen Alkohol eingehen, deren spätere völlige Entfernung Schwierigkeiten bereitet. Erwärmung ist bei der Darstellung aus mehrfachen Gründen sorgfältigst zu vermeiden. Bekanntlich setzen sich schon bei wenig erhöhter Temperatur Chlorkohlensäureäther und Alkohol zu Salzsäure und Kohlensäureäther um, so dass, wenn bei dem Zusammentreffen des Chlorkohlensäureäthers in Alkohol mit dem sulfinsauren Salze die Temperatur zu sehr steigt, das Product Kohlensäureäther enthalten wird. Durch die bei der Bildung dieses Aethers frei werdende Salzsäure wird natürlich eine äquivalente Menge von Sulfinsäure in Freiheit gesetzt, welche sich dann weiter in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegen kann. Endlich steigt die Gefahr der Rückzersetzung des entstandenen Sulfinsäureäthers selbstverständlich mit der Zunahme der Temperatur [1]). Die geringen Mengen von Kohlensäureäther, die sich etwa selbst dann bilden, wenn Temperaturerhöhung thunlichst vermieden wird, bleiben übrigens nicht in dem Estergemische, da sie sich, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, beim Erhitzen desselben in der offenen Schale, ja selbst schon beim Verweilen des Productes im Vacuumexsiccator, leicht verflüchtigen.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute muss man nicht nur die einzelnen Operationen thunlichst schnell auf einander folgen lassen, sondern darf auch nicht zu grosse Mengen von Chlorkohlensäureäther und sulfinsaurem Salze auf einmal anwenden. Bei Anwendung von 5 mal je 10 g des Salzes und der äquivalenten Menge Aether erhielten wir z. B. einmal 40, ein zweites Mal 42 g Ausbeute, statt 52 g, die nach der Theorie aus 50 g sulfinsaurem Natrium hätten entstehen müssen, wenn diese allein nach der oben mit II bezeichneten Gleichung mit dem Chlorkohlensäureäther in Wechselwirkung getreten wären [2]).

Die so erhaltenen Producte stellen wasserhelle oder schwach gelbliche, ziemlich dünnflüssige, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeiten dar, die schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, sich mit Alkohol, Aether, Benzol und auch mit Benzin in allen Verhältnissen mischen liessen und nicht unzersetzt destillirbar waren. Ihr Geruch erinnert ganz entfernt an schwefelhaltige, organische Verbindungen, ist aber gleichzeitig ein entschieden aromatischer und keineswegs unangenehmer.

Was nun den Verlauf der zwischen sulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther stattfindenden Reaction anbelangt, so erscheint

---

[1]) Der Aether der Phenylsulfonameisensäure erleidet durch Wasser, wie unten gezeigt werden wird, selbst bei höherer Temperatur und unter Druck keine Verseifung.

[2]) Die Menge des stets und wahrscheinlich primär entstehenden Ameisensäureesters ist, wie unten gezeigt werden wird, nur eine geringe.

es am einfachsten, anzunehmen, dass zunächst die beiden Verbindungen gemäss der oben mit I bezeichneten Gleichung sich zu Chlornatrium und Phenylsulfonameisensäureester umsetzen und dass letzterer dann entsprechend Gleichung II grösstentheils unter Abspaltung von Kohlensäure in Sulfinsäureäther übergeführt wird. Wir sind jedoch weit davon entfernt, bestimmt zu behaupten, dass die Reaction thatsächlich so einfach verläuft, zumal es so nicht recht begreiflich erscheint, weshalb dann nicht der ganze Phenylsulfonameisensäureäther, sondern nur ein allerdings weit überwiegender Theil desselben, unter Kohlensäureverlust in den Aether der Sulfinsäure verwandelt werden solle. Nachdem C. Ulsch [1]) gefunden hat, dass Chlorzink den Chlorkohlensäureäther in Kohlensäure, Chloräthyl, Salzsäure und Aethylen zerlegt, erscheint es nicht unmöglich, dass bei dem Zusammentreffen des Chlorkohlensäureäthers mit dem Sulfinsäuresalz ähnliche Contactwirkungen eine Rolle spielen. Die Entstehung der freien Sulfinsäure anlangend, so könnte diese aus der Verseifung eines Theiles des entstandenen Sulfinsäureäthers hervorgehen. Dass ein Theil jener Säure als ein Spaltungsproduct der bei der Verseifung des Phenylsulfonameisensäureäthers sich bildenden Phenylsulfonameisensäure auftreten solle, erscheint der bereits kurz erwähnten Thatsache gegenüber, dass diese Säure selbst beim Erhitzen mit Wasser unter Druck sich nicht unter Abspaltung von Kohlensäure zerlegt, mindestens sehr unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich. Freie Sulfinsäure und Chlorkohlensäureäther scheinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander zu reagiren, dagegen findet beim Eintragen von trockenem, benzolsulfinsaurem Natrium in eine Lösung von Chlorkohlensäureäther in wasserfreies Benzol interessanter Weise sofort lebhafte Gasentwicklung statt. Diese wird aber nach kurzer Zeit und lange bevor alles sulfinsaure Salz unter Bildung von Chlornatrium zerlegt ist, so mässig, dass nur mehr in sehr grossen Intervallen Gasblasen entweichen. Nach wochenlangem Stehen der Mischung traten noch solche Blasen auf, und selbst dann befand sich noch der grösste Theil des Sulfinsäuresalzes intact in der Flüssigkeit, neben unverändertem Chlorkohlensäureäther.

Analyse des Estergemisches.

Um nun das Verhältniss zwischen den beiden Estern in dem Producte der Einwirkung von sulfinsaurem Salz und Chlorkohlensäureäther zu bestimmen, wurde dasselbe der Elementaranalyse unterworfen. Wenn dadurch sein Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff festgestellt war, wurde eine bekannte Menge des gleichen Productes mit einem

---

[1]) Zersetzung des Chorkohlensäureesters durch Chlorzink. Ann. Chem. Pharm. CCXXVI, 281.

Ueberschuss einer reinen und klaren wässerigen Lösung von Baryumhydroxyd in geschlossener Röhre 1—2 Stunden auf 100° erhitzt, wodurch sowohl der Aether der Benzolsulfinsäure als auch der der Phenylsulfonameisensäure eine Verseifung, das dabei aus letzterer entstehende phenylsulfonameisensaure Baryum aber sofort eine weitere Zerlegung in benzolsulfinsaures Baryum und Baryumcarbonat erfuhr (s. unten). Aus der Menge des Carbonates liess sich dann die Menge der Kohlensäure, hieraus die des Phenylsulfonameisensäureäthers in dem Gemische und demnächst auch die elementare Zusammensetzung desselben berechnen. Die Bestimmung der bei dem Erhitzen des Estergemisches mit Barytwasser auftretenden Kohlensäure geschah nach dem von P. Degener für die gleichzeitige Bestimmung von ätzenden und kohlensauren Alkalien wie auch von alkalischen Erden und deren Carbonaten empfohlenen Verfahren, titrimetrisch mittelst Normalsalzsäure und unter Anwendung von Phenacetolin als Indicator [1]). Die bei dem Absättigen der Barytlösung vom Anbeginn der Rosafärbung bis zum Eintritt der goldgelben Färbung erforderlichen Cubikcentimeter wurden als zur Neutralisation des vorhandenen Baryumcarbonats verbraucht angenommen. Zur weiteren Controle der so erhaltenen Resultate wurde auch die Menge der Kohlensäure festgestellt, welche bei der Darstellung jedes analysirten Präparats auftrat. Zu dem Zwecke brachten wir eine bekannte Menge völlig reinen, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, namentlich auch von Carbonat befreiten, benzolsulfinsauren Natriums unter Alkohol in einem kleinen Kölbchen, welches mit doppelt durchbohrtem Korke versehen war, in dessen einer Durchbohrung ein sog. Tropftrichter steckte, während die andere ein Röhrchen trug, das mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthielt, langsam — wie bei der Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten in einem der bekannten Apparate — mit einer äquivalenten Menge von Chlorkohlensäureäther zusammen. Nach einiger Zeit wurde dann die Kohlensäure durch trockne Luft deplacirt und aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Menge der ausgetretenen Kohlensäure entnommen. Die Differenz aus dieser und derjenigen Menge Kohlensäure, die hätte austreten müssen, wenn aller Chlorkohlensäureäther sich mit dem sulfinsauren Salze gemäss der obigen Gleichung II zu Kohlensäure, Chlornatrium und Sulfinsäureäther umgesetzt hätte, ergab dann begreiflich ebenfalls die Menge des gebildeten Phenylsulfonameisensäureesters und diese musste wenigstens annähernd mit der Menge übereinstimmen, welche aus dem Gewichte des bei der Zersetzung des Estergemisches mit Baryt resultirenden Baryumcarbonats zu berechnen war.

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1881, 357. J. A. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie XXI, 100.

Präparat No. I.

I. 0.3610 g gaben bei der Elementaranalyse 0.7137 g Kohlensäure und 0.1864 g Wasser = 54.1 pCt. Kohlenstoff und 5.74 pCt. Wasserstoff.

II. 2.0382 g verbrauchten nach dem Erhitzen mit Barytwasser 1 ccm Normalsalzsäure = 0.022 g Kohlensäure, entsprechend 0.107 g oder 5.25 pCt. Phenylsulfonameisensäureäthyläther. Hiernach sind in den 0.3610 g des zur Elementaranalyse benutzten Präparats 0.34205 g Benzolsulfinsäureäther und 0.01895 g Phenylsulfonameisensäureäther enthalten gewesen. Ein solches Gemisch hätte aber bei der Verbrennung 0.7433 g Kohlensäure und 0.1892 g Wasser liefern müssen, statt der nach I erhaltenen 0.7137 g Kohlensäure und 0.1864 g Wasser. Benzolsulfinsäureäthyläther enthält 56.5 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff, Phenylsulfonameisensäureäthyläther 50.5 pCt. Kohlenstoff und 4.7 pCt. Wasserstoff.

III. 10 g benzolsulfinsaures Natrium und 6.5 g Chlorkohlensäureäther gaben 2.5 g Kohlensäure, statt, Gleichung II entsprechend, 2.68 g Kohlensäure. Es waren demnach 0.18 g Kohlensäure zur Bildung von Phenylsulfonameisensäure verwandt, wonach das Gemisch 6.71 pCt. dieser Verbindung enthalten müsste gegenüber 5.25 pCt., d. i. die aus Versuch II sich ergebende Menge.

Präparat No. II.

I. 0.3763 g gaben 0.723 g Kohlensäure und 0.1940 g Wasser = 52.40 pCt. Kohlenstoff und 5.73 pCt. Wasserstoff.

II. 1.9873 g verbrauchten nach dem Erhitzen mit Barytwasser 1.3 ccm Normalsalzsäure = 0.0286 g Kohlensäure, entsprechend 0.1391 g oder 6.9 pCt. Phenylsulfonameisensäureäther. Hiernach bestanden die 1.9873 g des analysirten Präparates aus 0.35033 g Benzolsulfinsäureäther und 0.02597 g Phenylsulfonameisensäureäther. Ein solches Gemisch hätte aber 0.7711 g Kohlensäure und 0.1964 g Wasser bei der Elementaranalyse liefern müssen, statt der nach I. erhaltenen 0.723 g Kohlensäure und 0.1940 g Wasser.

III. 10 g benzolsulfinsaures Natrium und 6.5 g Chlorkohlensäureäther gaben 2.48 g Kohlensäure (statt 2.68). Zur Bildung von Phenylsulfonameisensäureester waren demnach 0.2 g Kohlensäure verwandt, wonach das Gemisch 7.4 pCt. dieser Verbindung enthalten musste, gegenüber den aus II sich ergebenden 6.9 pCt.

Präparat No. III.

10 g benzolsulfinsaures Natrium und 6.5 g Chlorkohlensäureester gaben 2.508 pCt. Kohlensäure, entsprechend 0.838 g Phenylsulfonameisensäureester oder 6.4 pCt.

Verhalten des Estergemisches bei der Verseifung.

Gegen Wasser ist das Product der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf benzolsulfinsaures Natrium, welches sich nach den bisherigen Erfahrungen bei Ausschluss von Wasser im geschlossenen Gefässe unbegrenzt zu halten scheint, sehr unbeständig. Lässt man dasselbe in flacher Schicht an der Luft stehen, so reicht schon deren Feuchtigkeit hin, um binnen kurzer Zeit eine Zersetzung zu veranlassen. Bereits nach wenigen Stunden reagirt das Präparat sauer, röthet anfangs Lakmuspapier und bleicht es schnell, enthält also freie Sulfinsäure und in der Regel ist es bald in eine Krystallmasse verwandelt, die im Wesentlichen aus Benzolsulfinsäure besteht.

Dass das in Rede stehende Product ein Gemisch von Phenylsulfinsäureäther und Phenylsulfonameisensäureäther ist, das ergiebt sich nun weiter mit voller Sicherheit aus seinem Verhalten bei der Verseifung, anfangs mit Wasser und demnächst mit Alkalien. Ungefähr 15 g des oben mit II bezeichneten Präparates wurden unter Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser im Oelbade auf etwa 100° am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis die von dem unlöslichen Zersetzungsproducte — in der Wärme ein gelbliches Oel (Ö) — abgegossene wässrige Flüssigkeit (F) bei weiterem Erhitzen keine Trübung mehr erfuhr, was nach 6 Stunden ungefähr der Fall war. Das von (F) getrennte Oel (Ö) wurde einige Male mit Wasser gewaschen und dann kalt gestellt. Es erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch und bestand aus Benzoldisulfoxyd, dem Phenyläther der Thiophenylsulfonsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S$$ [1].

Dem entsprechend bildet es, aus Alkohol umkrystallisirt, ansehnliche, bei 45° schmelzende Krystalle, die leicht in Weingeist, Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich waren und beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung benzolsulfinsaures Zink und Zinkphenylmercaptid, beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge aber unter Hinterlassung von bei 60—61° schmelzendem Phenyldisulfid eine Flüssigkeit gaben, welche, nach der Entstehung von Thiophenol bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure zu schliessen, Benzolsulfinsäure enthielt.

Die von dem Benzoldisulfoxyde getrennte wässrige Flüssigkeit (F) wurde nun der Destillation unterworfen. Das erste Destillat enthielt reichliche, schon durch den Geruch erkennbare Mengen von Aethylalkohol, die durch Ueberführung in Essigsäure mit chromsaurem

---

[1]) Vergl. R. Otto: Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren, diese Berichte XIII, 1282; derselbe: Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde, diese Berichte XV, 121.

Kalium und Schwefelsäure, sowie mittelst der Jodoformreaction nachgewiesen werden konnten. Die rückständige, wässerige Flüssigkeit (F'), welche stark sauer reagirte, wurde nun nach Uebersättigung mit Kalilauge bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 105° erwärmt und dann in Wasser aufgenommen. Die Lösung enthielt benzolsulfonsaures Kalium und geringe Mengen von Benzolsulfinsäuresalz. Dem entsprechend gab schon ein Pröbchen derselben beim Behandeln mit Zink und Salzsäure sofort sehr deutlich den charakteristischen Geruch nach Phenylsulfhydrat. Zur Isolirung der beiden Salze wurde die Lösung nach der Behandlung mit Kohlensäure, zur Ueberführung des freien Alkalis in Carbonat, zur Trockne gedunstet und dann der Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol erschöpft. Aus der weingeistigen Lösung wurden zunächst selbst in heissem Alkohol nur schwierig lösliche weisse Blättchen von benzolsulfonsaurem Kalium (I) und aus der letzten Mutterlauge dieser in Alkohol weit leichter lösliche Krystalle von benzosulfinsaurem Kalium (II) erhalten.

I. 0.2695 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1175 Ka_2SO_4 = 19.6 pCt. Ka. $C_6H_5KaSO_3$, erfordert 19.9 pCt. Ka.

II. 0.2400 g des durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigten und bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1170 Ka_2SO_4 = 21.8 pCt. Kalium.

Der Formel $C_6H_5KaSO_2$ entsprechen 21.7 pCt. Kalium.

Ein zweiter unter Anwendung von 12 g des oben mit I bezeichneten Präparates und unter denselben Bedingungen angestellter Versuch führte zu gleichen Resultaten.

Diese Versuchsergebnisse lassen sich ungezwungen nur durch die Annahme erklären, dass das Product der Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther ein Gemisch von Benzolsulfinsäureäthyläther mit kleinen Mengen von Phenylsulfonameisensäureäthyläther ist. Wird ein solches Gemisch mit Wasser erhitzt, so werden beide Ester verseift; es entstehen Aethylalkohol, Benzolsulfinsäure und Phenylsulfonameisensäure, von welchen die letztere unzersetzt bleibt, während die Benzolsulfinsäure jedoch die bekannte weitere Zersetzung in Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfonsäure erfährt[1]). Wird die wässerige Flüssigkeit (F') nach Beseitigung des Disulfoxyds nun mit Kali übersättigt und eingedampft, so erleidet das Kaliumsalz der Phenylsulfonameisensäure die Zersetzung, welche der Eine von uns kürzlich für die höheren Glieder der Reihe nach-

[1]) Vergl. z. B. R. Otto: Ueber einige Derivate des Benzols und Toluols. Ann. Chem. Pharm. 145, 317 und C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds. Diese Berichte X, 2181.

gewiesen hat[1]), es zerfällt in Carbonat und in das niedrigste, den Aldehyden und nicht mehr den Ketonen vergleichbare aromatische Sulfon, in das Hydrür der Gruppe $C_6H_5SO_2$, die Benzolsulfinsäure. Der Verdampfungsrückstand jener Flüssigkeit muss demnach, übereinstimmend mit den Versuchsergebnissen, neben benzolsulfonsaurem Kalium, das Kaliumsalz jener Säure in geringer Menge enthalten. Die nach der Verseifung des Estergemisches und der Beseitigung des Benzoldisulfoxydes in der wässrigen Flüssigkeit (F') neben Benzolsulfonsäure aus den angegebenen Gründen unzweifelhaft anzunehmende Phenylsulfonameisensäure selbst haben wir nicht zu isoliren versucht. Zu ihrer Charakterisirung vermögen wir aber noch, ohne sie gesondert in Händen gehabt zu haben, mitzutheilen, dass sie sich verhältnissmässig in Kohlensäure und Benzolsulfinsäure spaltet. Wir glauben daraus entnehmen zu dürfen, dass das Estergemisch selbst bei dem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110° keine Spur von Kohlensäure lieferte. In dieser Hinsicht gleicht die freie Phenylsulfonameisensäure einigermaassen den analog constituirten α-Ketonsäuren, die bekanntlich, wie z. B. die Brenztraubensäure (Acetylameisensäure), in freiem Zustande sehr beständige Verbindungen darstellen[2]).

Beim Erwärmen mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge wird das Estergemisch innerhalb kurzer Zeit völlig gelöst, indem als Verseifungsproducte ausser Aethylalkohol kohlensaures und benzolsulfinsaures Salz entstehen.

Verhalten des Estergemisches gegen alkoholisches Ammoniak.

Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak konnte der in dem Estergemische enthaltene Aether der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

in Ammoniak und das Amid der Sulfinsäure übergeführt werden. Der

[1]) a. a. O.

[2]) Die den β-Ketonsäuren (z. B. der Acetylessigsäure) vergleichbare Phenylsulfonacetsäure und Paratolylsulfonacetsäure zerfallen (vergl. die mehrfach citirte Abhandlung in diesen Berichten XVIII, 154) beim Erhitzen, analog jenen Ketonsäuren leicht in Kohlensäure und Methylphenylketon, resp. Aethylphenylketon. Alkylsulfonirte Fettsäuren, welche in die Kategorie der den γ-Ketonsäuren vergleichbaren schwefelhaltigen Verbindungen gehören, sind unseres Wissens nach nicht bekannt. Der Aether der einfachsten derartigen aromatischen Säure, der β-Phenylsulfonpropionsäure, wird sich aus dem Aether der β-Chlorpropionsäure, $CH_2Cl-CH_2-COOC_2H_5$, und benzolsulfinsaurem Natrium darstellen lassen.

Versuch, bei welchem das Aethergemisch mit dem mehrfachen Volumen einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol mehrere Stunden, das eine Mal auf 100°, ein anderes Mal auf ungefähr 110° im geschlossenen Rohre erhitzt wurde, hat aber ergeben, dass das Ammoniak unter diesen Umständen sich wie eine Base verhält, d. h. den Sulfinsäureester in sulfinsaures Ammon und Alkohol verwandelt. Bei beiden Versuchen blieb jedoch noch ein namhafter Theil des angewandten Esters unverändert und liess sich aus der alkoholischen Lösung nach dem Verjagen des grössesten Theils des Ammoniaks und des Lösungsmittels durch Zusatz von Wasser fällen. Die von dem unverändert gebliebenen Producte getrennte wässerige Flüssigkeit verhielt sich völlig wie eine Lösung von benzolsulfinsaurem Ammon.

Verhalten des Estergemisches gegen Wasserstoff in statu nascendi.

10 g des Estergemisches wurden unter beiläufig dem dreifachen Gewichte Wasser ungefähr 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam in Berührung gelassen, wonach die entstandene alkalische Flüssigkeit (F) von dem Quecksilber und unverändertem Amalgam, sowie von einem darin suspendirten krystallinischen Körper (S) getrennt und der Destillation unterworfen wurde. In dem Destillate liessen sich reichliche Mengen Aethylalkohol z. B. mittelst der Jodoformreaction nachweisen. Thiophenol war darin nicht oder höchstens in Spuren enthalten. Der Destillationsrückstand enthielt benzolsulfinsaures Salz. Er wurde mit Salzsäure übersättigt und die dadurch abgeschiedene Sulfinsäure in Baryumsalz verwandelt.

1.0055 g des so erhaltenen lufttrocknen Salzes gaben 0.560 $BaSO_4$ = 32.7 pCt. Baryum.

Das benzolsulfinsaure Baryum krystallisirt ohne Krystallwasser und enthält nach Formel $(C_6H_5SO_2)_2Ba$ 32.7 pCt. Baryum.

Der in (F) suspendirte krystallinische Körper (S) erwies sich als Phenyldisulfid. Er krystallisirte aus Alkohol leicht in weissen, bei 60° schmelzenden Nadeln, die in heisser concentrirter Schwefelsäure sich mit schön indigblauer Färbung auflösten, beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung leicht in Zinkphenylmercaptid übergeführt wurden, woraus Salzsäure das an seinem charakteristischen Geruche und den sonstigen Eigenschaften zu erkennende Thiophenol in Freiheit setzte. Hiernach wurden die Ester unter den angegebenen Bedingungen durch nascirenden Wasserstoff unter Bildung von Phenyldisulfid, benzolsulfinsaurem Natrium, Aethylalkohol und wohl auch kohlensaurem Natrium reducirt. Ebenso wirkte Natriumamalgam in alkoholischer Lösung auf das Estergemisch ein, während bei Einwirkung

von Zink und Salzsäure auf eine Lösung desselben in Alkohol fast sofort deutlicher Geruch nach Phenylsulfhydrat auftrat. Nach einiger Zeit konnte eine namhafte Menge dieser Verbindung von der Flüssigkeit abdestillirt werden. Demnach scheint mindestens das Säureradical des Phenylsulfinsäureäthers des Gemisches in saurer Flüssigkeit durch nascirenden Wasserstoff sofort zu Phenylsulfhydrat reducirt zu werden [1]).

B. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *p*-toluolsulfinsaures Natrium.

Paratoluolsulfinsaures Natrium und Chlorkohlensäureäthyläther verhalten sich gegeneinander wie benzolsulfinsaures Natrium und Chlorkohlensäureester, d. h. sie zersetzen sich in alkoholischer Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Kohlensäureentwicklung zu Chlornatrium, Sulfinsäureäther und etwas Tolylsulfonameisensäureäther, wie auch freier Toluolsulfinsäure. Bei der Darstellung und Isolirung des Estergemisches wurde genau so verfahren wie bei der des Gemisches der Ester der entsprechenden Phenylverbindungen. Das so und ungefähr in gleicher Ausbeute als diese resultirende Präparat stellte ein in Wasser unlösliches, farbloses oder schwach gelbliches Oel dar, das sich nicht unzersetzt destilliren liess, schwerer als Wasser war, sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Benzin mischen liess, eigenthümlich aromatisch, an schwefelhaltige Verbindungen erinnernd, aber nicht unangenehm roch, in völlig schliessenden Gefässen sich anscheinend unbegrenzt hielt, beim Stehen an der Luft aber, wie das Gemisch der Ester der entsprechenden Phenylverbindungen, bald saure Reaction annahm und zu einem Krystallbrei von *p*-Toluolsulfinsäure erstarrte.

I. 0.4423 g des Estergemisches gaben bei der Elementaranalyse 0.8996 Kohlensäure und 0.2346 Wasser = 55.5 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasser. Toluolsulfinsäureäthyläther verlangt 58.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff und Tolylsulfonameisensäureäthyläther 52.6 pCt. Kohlenstoff und 5.3 pCt. Wasserstoff.

II. 2.102 g verbrauchten nach dem Erhitzen mit Barytwasser 1.2 ccm Normalsalzsäure, entsprechend 0.0264 g oder 6.5 pCt. Tolylsulfonameisensäureäthyläther. Hiernach kamen zur Verbrennung 0.41355 Tolylsulfinsäureäther und 0.02875 Tolylsulfonameisensäureäther, welche 0.9454 Kohlensäure und 0.2511 Wasser hätten geben müssen, statt nach I 0.8996 Kohlensäure und 0.2346 Wasser.

---

[1]) Benzolsulfinsäure wird in alkalischer Flüssigkeit durch nascirenden Wasserstoff sehr langsam zu Sulfhydrat reducirt, leicht dagegen in saurer.

Die Mengen der bei der Wechselwirkung von toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther in Alkohol auftretenden Kohlensäure haben wir nicht noch besonders festgestellt, weil dieses uns überflüssig erschien.

Dass das in Rede stehende Reactionsproduct ein Gemisch der beiden genannten Ester darstellt, wird weiter durch sein Verhalten bei der Verseifung anfangs mit Wasser, dann mit Kalilauge unterstützt. Erhitzt man das Gemisch mit Wasser am Rückflusskühler einige Zeit, so werden beide Ester verseift, während die dabei neben Alkohol entstehende Tolylsulfonameisensäure keine weitere Veränderung erleidet, wird die aus der Verseifung des Toluolsulfinsäureesters hervorrgehende Sulfinsäure in Paratoluoldisulfoxyd und Paratoluolsulfonsäure übergeführt[1]). Dampft man die von dem unlöslichen Disulfoxyde durch Filtration getrennte und von dem Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Kalilauge ein, so zersetzt sich dann das Salz der Tolylsulfonameisensäure in Carbonat und Tolylsulfinsäure.

Die Trennung und Nachweisung der in dem Filtrate von dem Toluoldisulfoxyd enthaltenen beiden Säuren geschah mittelst der Kaliumsalze, wie oben bei dem entsprechenden Versuche mit dem Estergemisch aus benzolsulfinsaurem Natrium u. s. w. angegeben wurde.

0.2820 g des so erhaltenen paratoluolsulfonsauren Kaliums gaben 0.1175 Ka_2SO_4 = 18.7 pCt. Kalium. Die Formel $C_2H_2KaSO_3$ erfordert 18.8 pCt.

Aus dem Kaliumsalze der Sulfinsäure wurde mit Salzsäure die freie Sulfinsäure in den charakteristischen atlasglänzenden Blättchen gefällt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 85° schmolzen und durch Zink und Salzsäure schnell zu bei 42—43° schmelzendem Sulfhydrat reducirt wurden[2]).

Das Paratoluoldisulfoxyd, welches als secundäres Zersetzungsproduct der Sulfinsäure neben der Paratoluolsulfonsäure auftrat, stellte, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schön ausgebildete, bei 74—75° schmelzende Krystalle dar und wurde beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung schnell in toluolsulfinsaures Zink und Zinktolylmercaptid übergeführt. Das aus letzterem abgeschiedene Sulfhydrat gab beim Stehen mit wässerigem Ammoniak bei 41° schmelzendes Disulfid.

---

[1]) Vergl. a. a. O. und R. Otto und M. v. Gruber: Ueber die toluolschweflige Säure. Ann. Chem. Pharm. 145, 12.

[2]) Paratoluolsulfinsaures Kalium soll mit 1 Molekül Krystallwasser (8.5 pCt.) krystallisiren: das bei dieser Gelegenheit von uns erhaltene, aus absolutem Alkohol abgeschiedene und reine Salz enthielt, beilaufig gesagt, nur 2.1 pCt. Wasser.

C. Bildung der Sulfinsäureester aus Sulfinsäuren und Alkohol.

Dass unter leider nicht genau eruirten Umständen aus Sulfinsäuren, wenn man deren Lösung in Alkohol mit Salzsäure behandelt, Producte entstehen, die nach ihrer Zusammensetzung, wie nach ihrem chemischen Verhalten, nur als die Ester jener Säuren angesehen werden können, haben wir schon oben erwähnt. Dem, was wir an jener Stelle in dieser Hinsicht mitgetheilt haben, fügen wir noch hinzu, dass die Esterificirung der Sulfinsäuren nur bei etwas erhöhter Temperatur sich in einem einigermaassen befriedigenden Grade zu vollziehen scheint, so dass man zweckmässig in die alkoholische Lösung der Säuren das Salzsäuregas ohne abzukühlen einleitet; war die Lösung der Sulfinsäure nicht zu concentrirt[1]), so wurden wiederholt Producte erhalten, die in einer concentrirten Kalilauge beim Erwärmen leicht und völlig oder nur unter Hinterlassung von sehr wenig Disulfid löslich, also frei oder so gut wie frei von Disulfoxyd waren[2]). Da in der alkalischen Flüssigkeit nur sulfinsaures Salz und Alkohol nachweisbar waren, so können die Producte nur aus Sulfinsäureestern bestanden haben.

So wurden z. B. bei einem Versuche, bei welchem 20 g Toluolsulfinsäure in 100 g 90procentigen Alkohols gelöst, dann nach Einleiten von aus 100 g Chlornatrium entwickelter Salzsäure etwa noch $^3/_4$ Stunden im Wasserbade erhitzt wurden, 12 g eines durch Kalilauge völlig verseifbaren Productes von den Eigenschaften des Estergemisches aus toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther erhalten. Das Product enthielt 59.7 pCt. Kohlenstoff und 6.8 pCt. Wasserstoff statt 58.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff, die die Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_7SO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ verlangt. Dieses Product veränderte sich an der Luft schnell, nahm saure Reaction an und verwandelte sich zunächst in eine wesentlich aus freier Toluolsulfinsäure bestehende Krystallmasse. Beim Erhitzen mit Wasser resultirte eine Lösung von Alkohol und Toluolsulfonsäure, neben unlöslichem Toluoldisulf-

---

[1]) In einer hinreichenden Menge Alkohol lässt sich die Benzolsulfinsäure wie die Toluolsulfinsäure, deren wässerige Lösung sich beim Erhitzen schnell in Folge der Bildung von Disulfoxyd trübt, stundenlang erhitzen, ohne Zersetzung zu erfahren. Beim Sieden einer Lösung, z. B. von 10 g der Benzolsulfinsäure in 70 g Alkohol während 12 Stunden war keine wägbare Menge Disulfoxyd entstanden, nur sehr wenig des schon wiederholt von dem Einen von uns als Zersetzungsproduct der Sulfinsäure beobachteten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslichen weissen Körpers.

[2]) Phenyldisulfoxyd ist in concentriter Kalilauge nicht löslich, es erleidet beim Erwärmen damit eine Zersetzung, wobei unlösliches Disulfid entsteht. Analog verhält sich die entsprechende Paratolylverbindung.

oxyd. Beim Eintragen in eine Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure bildete sich sofort Toluolsulfhydrat. Bei anderen, anscheinend unter nicht abweichenden Bedingungen angestellten Versuchen war die Ausbeute eine viel schlechtere oder es resultirten Gemische von Toluolsulfinsäureäther mit wechselnden Mengen von Toluoldisulfoxyd; auch Producte, worin nach ihrem chemischen Verhalten Toluolsulfonsäureäther angenommen werden durfte, wurden erhalten. Analoge Resultate wurden bei den gleichen Versuchen der Esterificirung der Benzolsulfinsäure erhalten, nur waren hier, wohl in Folge der geringeren Beständigkeit der Sulfinsäure, die Ergebnisse noch wechselndere und die Ausbeuten ungünstigere.

Theoretische Schlussfolgerungen.

Aus den im Vorstehenden erörterten Thatsachen darf man mit Sicherheit entnehmen, dass die Sulfinsäuren, wenn deren Alkalisalze mit Chlorkohlensäureäthern in Wechselwirkung treten, gemäss der Gleichung:

$$R\overset{IV}{S}OOMe + CO\begin{cases}Cl\\OR\end{cases} = CO_2 + R\overset{IV}{S}OOR + MeCl,$$

worin R ein einwerthiges Alkyl, Me ein Alkalimetallatom bedeutet, in Verbindungen übergeführt werden, die nach ihrem chemischen Verhalten, namentlich bei der Verseifung zu schliessen, wobei sie sich unter Wasseraufnahme in Alkohole und Sulfinsäuren spalten, nur als zusammengesetzte Aether dieser Säuren aufgefasst werden können, und dass die gleichen Verbindungen sich aus den Sulfinsäuren und Alkoholen unter Mitwirkung z. B. von Salzsäure bilden.

Da nun die Sulfinsäuren, wie in der ersten dieser ihre Constitutionsfrage behandelnden Abhandlungen gezeigt wurde, sich mittelst einer anderen einfachen Reaction, bei Wechselwirkung ihrer Alkalisalze mit Alkylhaloiden, in die jenen Estern isomeren Sulfone verwandelt werden, so erscheint es gerechtfertigt, die Sulfinsäuren ebenso wohl als Hydroxyde einwerthiger Radikale: RSO mit 4 werthigem Schwefelatome, demnach als der allgemeinen Formel:

$$\overset{IV}{S}\begin{cases}R\\O\\OH\end{cases}$$

entsprechende Verbindungen zu betrachten, wie auch als Hydrüre einwerthiger Radikale RSO_2 mit 6 werthigem Schwefelatome, somit als Körper, deren Structur durch die allgemeine Formel:

$$\overset{VI}{S}\begin{cases}R\\O\\O\\H\end{cases}$$

dargestellt werden kann. Als wirklichen Säuren correspondirende Verbindungen, als Derivate der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure, erscheinen sie in Anbetracht der Leichtigkeit, womit sich ihr Säurewasserstoff gegen Metalle austauschen lässt, sowie ganz besonders im Lichte der in dieser Abhandlung niedergelegten Thatsachen, wonach sie sich durch einfache Vorgänge in den zusammengesetzten Aethern durchaus vergleichbare Verbindungen überführen lassen. Als den Aldehyden vergleichbare Hydrüre einwerthiger Radikale mit 6 werthigem Schwefelatom, als die Aldehyde der Sulfonsäuren, erscheinen sie dagegen u. A. bei ihrer Bildung aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren mittelst Natriumamalgam oder Zinkstaub, wie bei ihrer Ueberführung in die Sulfone, Verbindungen, die beide nach unseren heutigen Anschauungsweisen, als Derivate der Schwefelsäure, den Schwefel als hexavalentes Atom enthalten. So verhalten sich denn die Salze der organischen Sulfinsäuren ähnlich wie die Salze der schwefligen Säure, die bekanntlich bei gewissen Reactionen als Derivate der sogen. symmetrischen schwefligen Säure:

$$\overset{\mathrm{IV}}{SO}\begin{cases}OH\\OH\end{cases},$$

bei anderen Reactionen hingegen als Abkömmlinge der sogen. unsymmetrischen schwefligen Säure:

$$\overset{\mathrm{VI}}{SO_2}\begin{cases}H\\OH\end{cases}$$

auftreten. Wie ein Salz der letzteren Säure, der Hydrosulfonsäure, reagirt das Kaliumsulfit mit Alkyljodiden, z. B. mit Jodäthyl, wo bekannter Maassen nach Gleichung:

$$Ka\overset{\mathrm{VI}}{SO_2}OKa + C_2H_5J = C_2H_5\overset{\mathrm{VI}}{SO_2}OKa + KaJ$$

das Kaliumsalz der Aethylsulfonsäure entsteht.

Es ist von mehreren Seiten z. B. von E. v. Meyer [1]), von diesem namentlich im Hinblick auf die bei Entstehung von äthylsulfonsaurem Kalium aus Jodäthyl und schwefligsaurem Kalium supponirte Umsetzung, die Vermuthung ausgesprochen worden, dass bei Einwirkung von Alkyljodiden auf sulfinsaure Salze zunächst die Ester und aus diesen intermediären Verbindungen dann erst durch molekulare Umlagerung die isomeren, stabilen Sulfone entständen. Wenn schon die Thatsache, dass, soweit unsere Erfahrungen reichen, weder spontan, noch durch Wärmezufuhr, noch durch chemische Agentien die Ester der Sulfinsäuren in Sulfone oder Derivate dieser Verbindungen übergehen, und dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther z. B. auf eine alkoholische Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium wohl Zersetzungs-

---

[1]) Vergl. die zweite von ihm bearbeitete Auflage des Lehrbuchs der organischen Chemie von Kolbe, Bd. II, S. 1146.

producte des Benzolsulfinsäureäthers, niemals aber Aethylphenylsulfon entsteht, nicht zu Gunsten jener Annahme spricht, so dürfte diese wohl dadurch völlig hinfällig werden, dass in alkoholischer Lösung Jodäthyl oder Bromäthyl und benzolsulfinsaures Natrium sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch begreiflich viel langsamer, als bei erhöhter, unter Bildung von Aethylphenylsulfon umsetzen, dass aber dabei keine Spur von Benzolsulfinsäureäther entsteht, und dass die Flüssigkeit, nach Ablauf der Reaction keine nennenswerthe Menge von freier Sulfinsäure, wenn überhaupt solche enthält. Bei der Leichtigkeit, mit der sich der Sulfinsäureester in seine Componenten zersetzt, und bei dem langsamen Verlaufe der Reaction hätte etwa entstandener Sulfinsäureester mindestens grösstentheils wieder in Alkohol und Sulfinsäure zerfallen und demnach in der Flüssigkeit schliesslich eine reichliche Menge freier Sulfinsäure enthalten sein müssen, was, wie gesagt, nicht der Fall war.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII, No. 2,	S. 160,	Z. 2 v. o.	lies:	»Phenylsulfonacetsäure« statt »Phenylsulfacetsäure.«
» » » 2,	» 161,	» 4 v. u.	lies:	»Aethyläther« statt »Alkyläther.«
» » » 2,	» 162,	» 10 v. u.	lies:	»Alkoholradical« statt »Alkohol.«
» » » 8,	» 1210,	» 10 v. u.	lies:	»ab« statt »an.«
» » » 8,	» 1212,	» 10 v. o.	lies:	»Bettendorff« statt »Beltendorff.«
» » » 8,	» 1212,	» 13 v. u.	lies:	»nicht« statt »**nicht**.«
» » » 8,	» 1215,	» 4 v. u.	lies:	»behandeln« statt »kochen.«
» » » 8,	» 1216,	» 4—5 v. o.	lies:	»der Niederschlag« statt »das Gas.«
» » » 8,	» 1216,	» 8 v. o.	lies:	»Kochen in« statt »verlängerte Berührung mit.«
» » » 8,	» 1217,	» 11 v. u.	lies:	»selenigsaures« statt »selensaures.«
» » » 8,	» 1217,	» 4 v. u.	lies:	»gehalten« statt »gekocht.«
» » » 9,	» 1365,	» 10 v. u.	lies:	»Karl Müllenhoff« statt »R. Müllenhoff.«
» » » 12,	» 1969,	» 23 v. u.	lies:	»wie der der Cochenille« statt »wie die Cochenille.«
» » » 12,	» 1969,	» 13 v. u.	lies:	»Cochenilleproben« statt »Cochenillefarben.«
» » » 12,	» 1981,	» 7 v. o.	lies:	»$C_nH_{2n+2}O$« statt »$C_nH_{2n}O$.«

Nächste Sitzung: Montag, 12. October 1885, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 12. October 1885.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende giebt dem Bedauern Ausdruck, der Versammlung den schmerzlichen Verlust anzeigen zu müssen, welchen am 20. September die Gesellschaft durch das plötzlich erfolgte Hinscheiden des

Hrn. Prof. Dr. GUSTAV WUNDER

Director der technischen Staats-Lehranstalten in Chemnitz, erlitten hat, und spricht gleichzeitig die Hoffnung aus, dass eine befreundete Hand dem Vorstande Mittheilungen über das Leben und die Arbeiten des Dahingeschiedenen möge zugehen lassen.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Vor Aufnahme der wissenschaftlichen Vorträge begrüsst der Vorsitzende noch die in der Sitzung anwesenden, auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, Hrn. Prof. Bernthsen aus Heidelberg und Hrn. Dr. Const. Fahlberg aus New-York.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

C. Denner, M. Wernecke, } Apotheker, Marburg;
Dr. Ferd. Korn, Taikoo in Hongkong;
Richard Bonz, Zürich;
M. M. Kaeuffer, pharmacien à Liége;
Gillet, pharmacien, rue de la Station à Aubel (Liége);
George G. Henderson, Wilh. Pfitzinger, } Leipzig;
cand. chem. Max A. Siegfried, Leipzig;
Dr. R. W. Bauer, Göttingen;
Dr. Fölsing, Mülhausen i/E.;
B. Fencl, V. Fencl, } Wien;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

G. Benz, stud. chem., Polytechnikum,
Wilh. Schad, Chemiker, Lindenstr. 21 II } Stuttgart (durch Ferd. Tiemann und C. Hell);

Adalbert Linzer, techn. Leiter d. Spiritus-Raffinerie Carl Linzer & Sohn, Budapest (durch J. F. Holtz und Alex. Veith);

J. Robert Moechel, Apotheker, Philadelphia, Pa., 1135 Pine Street (durch John M. Maisch und H. Trimble);

Stud. J. Block, lange Geismarstr. 20, Göttingen (durch B. Tollens und J. F. Holtz);

Dr. O. Weyl, chem. Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., Mannheim (durch K. E. Schulze und A. Lindenborn);

Emil Pollak, Reallehrer in Neustadt a. d. Hardt (Pfalz),
Aemilius Wunderlich, Chemiker, Bahnhofstr. 9, Würzburg } (durch O. Hecht und L. Medicus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1885. No. 8, 9.
144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia. Vol. II, No. 1, 2.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 13, 14.
26. Neues Handwörterbuch der Chemie, bearb. u. redig. von H. v. Fehling und Carl Hell. Bd. IV, Lfrg. 9, 10.
508. Wiley, Harvey, W. The sugar industry of the United States. Washington 1885.
509. Christian Huyghens. Traité de la lumière. Edidit W. Burckhardt. Lipsiae (1885).
510. Lehmann, O. Physikalische Technik, speciell Anleitung zur Selbstanfertigung physikalischer Apparate. Leipzig 1885.
1569. Tanakadate, A. Measurement of the force of gravity and magnetic constants at Ogasawarajima (Bonin Island). Tôkio 1885.
1568. Schmidt, Carl. Die Thermalwasser Kamtschatka's.
1784. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.
1785. Gattermann, Ludw. Ueber einige Derivate des *m*-Nitro-*p*-toluidins. Inaug.-Diss. Göttingen 1885.
1786. Kaiser, Adolf. Ueber Mononitroderivate der *p*- und *m*-Acetamidobenzoësäure, sowie deren Reductionsproducte (Anhydrosäuren). Inaug.-Diss. (Göttingen). Alfeld 1885.
1787. Brauner, Bohuslav. Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle III.
1788. Fischer, Otto. Ueber Flavanilin.
1789. Meldola, Raphael. On the constitution of the haloid derivatives of naphtalene. Researches on secondary and tertiary azo-compounds (III).
1790. Thoms, G. Die Ergebnisse der Dünger-Controle 1884/5.

1791. Niederstedt, B. Untersuchungen einiger Phosphat-Guanos und schwefelsauren Ammoniaks.

1792. Lampert, Friedr. Ueber einige Derivate des Trichlor-*p*-amidophenols. Inaug.-Diss. Rostock 1885.

1793. Groshans, J. A. A new law analogous to those known under the names law of Avogadro and law of Dulong and Petit.

1794. Kühn, Bernhard. Ein Beitrag zur Kenntniss der Cyansäureäther. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

1795. Spring, W. und L. Roland. Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air.

1796. Kreysler, Ed. Ueber einige Phenolester der Phosphorsäure. Reactionsverhältnisse der neutralen Phosphorsäureester einiger Phenole. Inaug.-Diss. Zürich 1885.

1797. Zulkowsky, Carl und Carl Lepéz. Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper. Nebst Fortsetzung von C. Zulkowski.

1798. Schulze, B. und E. Flechsig. Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Pflanzensamen über die Grösse der Amidbildung bei der Keimung im Dunkeln.

1799. Klotz, Carl. Ueber Dichlortoluole und Dichlorbenzoë-Säuren. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart (1885).

1800. Kulisch, Paul. Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

1801. Schmidt, Carl. Ackererde und Untergrund des Gutes Nikolajewsk. — Ackererde und Untergrund des Gutes Trubetschino.

1802. von Klubukow, Nikolaus. Ueber zwei neue Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte. Inaug.-Diss. (Erlangen). Leipzig 1885.

1803. Jung, Otto. Beitrag zur Kenntniss des Daphnetins. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

1804. Arata, Pedro N. Relacion de los trabajos practicados por la officina quimica municipal de la ciudad de Buenos Aires 1884. Buenos Aires 1885.

1805. Bolton, H. Carington. An acount of progress in chemistry in the year 1884. Washington 1885.

1806. Fues, Ernst. Ueber einige neue Abkömmlinge des Benzidins und Diphenols. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

1807. Hefelmann, Rud. I. Ueber die Entschweflung einiger Thioharnstoffe mittelst Quecksilbercyanid. II. Beiträge zur Kenntniss des Sulfobenzids. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

1809. Auwers, Karl. Ein Beitrag zur Kenntniss des Pseudocumenols und des Pseudocumidins. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

1810. Fränkel, Nahemi Norbert. Zur Kenntniss des Thiodiphenylamins. Inaug.-Diss. Zürich 1885.

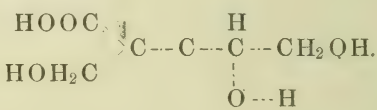
1811. Krüger, Paul. Ein Beitrag zur Kenntniss der Abkömmlinge des Hydroxylamins. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	A. Pinner.

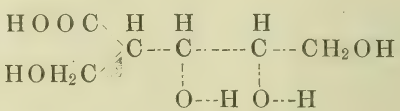
497. Heinrich Kiliani: Ueber die Constitution der Isosaccharinsäure[1]).

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

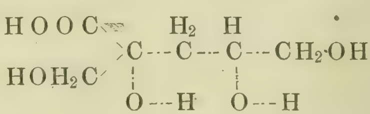
Nachdem durch die Reduction der Isosaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, zu Methylpropylessigsäure, $C_6H_{12}O_2$, gezeigt worden war, dass man die erstere als ein Tetrahydroxyderivat der letzteren zu betrachten habe, galt es noch die Stellung der vier Hydroxyle im Molekül zu ermitteln, um völligen Aufschluss über die Constitution der Isosaccharinsäure zu erhalten. In dieser Beziehung durfte die intermediäre Bildung von α-Methylvalerolacton, welche bei der oben erwähnten Reduction erfolgt, schon als Beweis dafür gelten, dass eines von den Hydroxylen mit dem vierten Kohlenstoffatome (vom Carboxyl aus gerechnet) verbunden sei. Ueber die Stellung zweier weiterer Hydroxyle gab dann das Verhalten der Isosaccharinsäure zu Oxydationsmitteln Aufschluss. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht nämlich Glycolsäure, aber keine Essigsäure und durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man eine Dioxypropenyltricarbonsäure, $C_6H_8O_8$. Sonach kann das Molekül der Isosaccharinsäure kein Methyl enthalten; mit den beiden (ausser der Carboxylgruppe noch vorhandenen) endständigen Kohlenstoffatomen muss vielmehr je ein Hydroxyl verbunden sein. Als Gesammtresultat der früheren Versuche ergab sich somit die fragmentarische Formel:



Für die Stellung des vierten Hydroxyls dagegen hatte ich experimentelle Anhaltspunkte noch nicht gefunden, doch waren hierfür nur mehr zwei Fälle denkbar, so dass der Isosaccharinsäure entweder die Formel

I. 

oder die folgende

II. 

zukommen musste.

[1]) Diese Berichte XVIII, 631.

Ich vermuthete damals, dass die Formel I die richtige sei und hoffte dies durch die Umwandlung der Isosaccharinsäure in α-Methoxyltetroxyvaleriansäure nach der Methode von Rich. Meyer[1]) beweisen zu können. Es gelang mir jedoch nicht, unter den Producten, welche bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Isosaccharin entstehen, die gesuchte Säure aufzufinden. Das Oxydationsmittel wirkt selbst bei sehr grosser Verdünnung zu energisch ein, und man erhält als Hauptproduct lediglich Oxalsäure.

Ich versuchte deshalb auf anderem Wege die Frage nach der Constitution der Isosaccharinsäure endgültig zu beantworten und zwar auf Grund folgenden Gedankenganges:

Die bei der Oxydation der Isosaccharinsäure entstehende, früher beschriebene Dioxypropenyltricarbonsäure, $C_6H_8O_8$, spaltet beim Erhitzen über 100° leicht Kohlensäure ab und geht über in eine Dioxyglutarsäure, $C_5H_8O_6$. Je nachdem nun die Isosaccharinsäure die oben unter I oder die unter II aufgeführte Constitutionsformel besitzt, wird die gebildete Dioxyglutarsäure eine β-, γ- oder eine α-, γ-Dioxysäure sein, entsprechend den Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccccccccc} & & H_2 & & H & & H & & \\ HOOC & - & C & - & C & - & C & - & COOH. \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & O-H & & O-H & & \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{ccccccccc} & & H & & H_2 & & H & & \\ HOOC & - & C & - & C & - & C & - & COOH. \\ & & | & & & & | & & \\ & & O-H & & & & O-H & & \end{array}$$

Beide Säuren sind zwar bisher nicht bekannt, aber die erstere, die asymmetrische Dioxyglutarsäure, muss sich aus der Glutaconsäure[2])

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H_2 & & H & & H & & \\ HOOC & - & C & - & C & = & C & - & COOH \end{array}$$

durch aufeinander folgende Einwirkung von Halogen und Metalloxyd erhalten lassen. Erweist sich dann diese auf synthetischem Wege gewonnene Säure als identisch mit derjenigen, zu deren Darstellung von der Isosaccharinsäure ausgegangen worden war, so muss auch in der letzteren das fragliche Hydroxyl die β-Stellung einnehmen; sind aber die beiden Dioxyglutarsäuren von einander verschieden, so ist die Isosaccharinsäure als α-Methoxyl-α-, γ-, δ-trioxyvaleriansäure zu betrachten.

Das Experiment hat zu Gunsten der letzteren Auffassung entschieden.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1787.

[2]) Conrad und Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

Darstellung von Dioxyglutarsäure aus Dioxypropenyltricarbonsäure.

Erhitzt man die nach früheren Angaben (l. c.) dargestellte syrupförmige Dioxypropenyltricarbonsäure über 100°, so beginnt alsbald eine lebhafte, lange andauernde Kohlensäureentwicklung und es entsteht Dioxyglutarsäure. Der Process verläuft jedoch keineswegs glatt: Es entweichen auch brenzliche Dämpfe, und der im Kölbchen verbleibende, roth gefärbte Syrup enthält neben der gesuchten Dioxyglutarsäure noch verschiedene nicht genauer untersuchte Producte; die beste Ausbeute an jener Substanz erhielt ich, als die Dioxypropenyltricarbonsäure 4 Stunden auf 120° im Oelbade erhitzt wurde. Behufs Abscheidung der neuen Säure löst man den Syrup in wenig Wasser, rührt kohlensauren Kalk in kleinen Portionen ein, bis derselbe gerade nicht mehr gelöst wird und fügt schliesslich noch Kalkwasser hinzu, so lange als der beim jedesmaligen Zusatze entstehende flockige Niederschlag beim Umrühren gerade noch verschwindet. Aus der noch ziemlich stark sauer reagirenden Lösung scheidet sich dann bei mehrtägigem Stehen und öfterem Reiben der Gefässwände nach und nach ein schwer lösliches Kalksalz in graugefärbten Krystallrinden ab, welche durch Waschen mit kaltem Wasser leicht von der rothgefärbten Mutterlauge befreit werden können. Die letztere wird auf ein kleines Volumen eingedampft und abermals partiell mit Kalkwasser neutralisirt, worauf in der Regel noch eine zweite Krystallisation erhalten wird. Löst man nun das rohe Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und neutralisirt die filtrirte Lösung mit Ammoniak, so beginnt ziemlich rasch die Abscheidung von weissen, glänzenden Krystallwärzchen, welche nach mehrstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und trocken gepresst werden. Dieselben bestehen aus reinem, dioxyglutarsaurem Kalk von der Formel $C_5H_6O_6Ca \cdot 3H_2O$.

0.1969 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0436 g oder 22.14 pCt. CaO. Berechnet 21.87 pCt. CaO.

Das Salz verwittert langsam beim Liegen an der Luft; beim Erhitzen auf 100° verliert es zwei Moleküle Wasser.

0.1098 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0279 g oder 25.41 pCt. CaO. Berechnet für $C_5H_6O_6Ca \cdot H_2O$ 25.45 pCt. CaO.

Die freie Dioxyglutarsäure gewinnt man durch Zersetzung des reinen Kalksalzes mittelst Oxalsäurelösung und Eindampfen des Filtrates bezw. Verdunstenlassen desselben im Vacuum. Die Säure krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in farblosen Prismen bezw. Nadeln. In Alkohol ist dieselbe leicht, in Aether dagegen kaum löslich. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz hat die Formel $C_5H_8O_6$.

0.206 g Substanz gaben 0.2782 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

Berechnet für $C_5H_8O_6$		Gefunden
C	36.58	36.79 pCt.
H	4.87	4.80 »

Die Säure beginnt unter Verlust von Wasser bei ca. 106° zu erweichen, ist aber erst bei bedeutend höherer Temperatur völlig geschmolzen; der Rückstand krystallisirt beim Erkalten nicht mehr.

Neutralisirt man eine Probe der Säure mit Ammoniak und fügt dann tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Cadmium hinzu, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Cadmiumnitrats wieder auflöst. Nach kurzer Zeit beginnt aber dann (in ganz ähnlicher Weise wie beim Kalksalz) die Ausscheidung von weissen Krystallwärzchen.

Zink- und Kupfernitrat erzeugen in der Lösung des neutralen Ammonsalzes keinen Niederschlag.

Darstellung von β-, γ-Dioxyglutarsäure aus Glutaconsäure.

Zu einer Lösung von 1 Theil Glutaconsäure in 2 Theilen Wasser wurde die zur Bildung von β-, γ-Dibromglutarsäure nöthige Menge von Brom in mehreren Portionen gegeben, wobei das Halogen sehr rasch absorbirt wurde. Alsdann verdünnte ich die Lösung sehr stark, fügte einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk hinzu und erhitzte $2^1/_2$ Stunden zum Kochen. Die inzwischen roth gewordene Lösung wurde nun vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Kalk abfiltrirt, durch Zusatz von Oxalsäure von der Hauptmenge des Kalks, hierauf mittelst Silberoxyds von der Bromwasserstoffsäure und schliesslich durch Oxalsäure vom Reste des Kalks befreit, abermals filtrirt und eingedampft. Beim Schütteln der concentrirten Lösung mit Aether ging nur sehr wenig Substanz in letzteren über; dagegen schieden sich aus dem braunrothen Syrup, welcher beim völligen Verdampfen der Flüssigkeit erhalten wurde, nach mehrtägigem Stehen kleine Kryställchen ab, deren Menge allerdings kaum 10 pCt. der angewendeten Glutaconsäure betrug. Die durch Aufstreichen auf Thon vom Syrup befreiten und durch Umkrystallisiren aus Wasser bezw. Alkohol gereinigten Kryställchen erwiesen sich als die gesuchte Dioxyglutarsäure. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich; sie krystallisirt aus wässriger Lösung in Nadeln, aus alkoholischer in sechsseitigen, meist langgestreckten Tafeln. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

0,1466 g lieferten 0.1963 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser.

Berechnet für $C_5H_8O_6$		Gefunden
C	36.58	36.49 pCt.
H	4.87	5.25 »

Die Säure schmilzt bei 155—156°, unterscheidet sich also schon dadurch von der aus Dioxypropenyltricarbonsäure erhaltenen Dioxyglutarsäure. Während ferner die letztere beim Neutralisiren mit Kalkwasser leicht und rasch eine Krystallisation des charakteristischen, schwer löslichen Kalksalzes liefert, entsteht in einer Lösung der β-, γ-Dioxyglutarsäure nach Zusatz von Kalkwasser auch bei längerem Stehen keine Krystallisation; beim Eindampfen der Lösung erhält man vielmehr ein amorphes, gummiartiges, in Wasser leicht lösliches Kalksalz.

Die durch Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Cadmiumnitrat keinen Niederschlag; essigsaures Blei erzeugt eine amorphe, salpetersaures Silber eine aus mikroscopischen Nädelchen bestehende Fällung, welch' letztere auch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Sonach ist die aus der Dioxypropenyltricarbonsäure gewonnene Dioxyglutarsäure nicht identisch mit der aus Glutaconsäure darstellbaren β-, γ-Dioxyglutarsäure; sie ist in Folge dessen als α-, γ-Dioxyglutarsäure zu betrachten, und dementsprechend muss die Isosaccharinsäure als α-Methoxyl-α-, γ-, δ-trioxyvaleriansäure bezeichnet werden[1]).

München, im September 1885.

---

498. E. Jahns: Ueber die Alkaloïde des Bockshornsamens.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über die Bestandtheile des Bockshornsamens (von Trigonella faenum graecum) haben sich im Wesentlichen darauf beschränkt, dessen Gehalt an allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, an Schleim, Proteïnstoffen, fettem Oel u. s. w. zu bestimmen. Irgendwie bemerkenswerthe, für diesen Samen charakteristische Stoffe sind nicht nachgewiesen, mit Ausnahme von Spuren ätherischen Oeles und eines in sehr geringer Menge vorhandenen Bitterstoffes, über den jedoch nichts Näheres bekannt ist.

Das mehrfach beobachtete Vorkommen von Alkaloïden in anderen Papilionaceen-Samen veranlasste mich, auch den Bockshornsamen in

---

[1]) Im Anschlusse an obige Mittheilung möchte ich noch hervorheben, dass nach meinen Beobachtungen weder Isosaccharinsäure noch Saccharinsäure in alkalischer Lösung von Natriumamalgam angegriffen wird (vergl. Scheibler, diese Berichte XVI, 3011).

dieser Hinsicht einer näheren Prüfung zu unterziehen. Der Versuch hat die gehegte Vermuthung bestätigt und die Anwesenheit von mehreren Alkaloïden ergeben, von denen das eine, flüssige, sich bei genauerer Untersuchung als identisch mit dem Cholin erwies, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche neuerdings mehrfach beobachtet ist. Ausserdem wurde ein festes, krystallisirbares, im Folgenden als Trigonellin bezeichnetes Alkaloïd gewonnen. Zweifelhaft blieb die Existenz einer dritten, ebenfalls krystallisirbaren Base, die nur in geringer Menge erhalten wurde und deshalb nicht näher untersucht werden konnte. Vielleicht lag nur unreines Trigonellin vor.

Zur Darstellung dieser Körper musste ein ziemlich umständliches Verfahren eingeschlagen werden, das indessen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute nicht wesentlich zu vereinfachen war, sobald es sich um die Ausführung in etwas grösserem Maassstabe handelte. Es dürfte genügen, die befolgte Methode an dieser Stelle nur kurz zu skizziren und betreffs der Einzelheiten auf eine demnächstige, ausführlichere Mittheilung zu verweisen.

Der gepulverte Samen wurde mit 70 procentigem Weingeist ausgezogen, von den Tincturen der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig und Soda ausgefällt. Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage wurden nach Entfernung des überschüssigen Bleies und nach dem Eindampfen bis zum dünnen Syrup die Alkaloïde durch Jodkalium-Wismutjodid und Schwefelsäure gefällt[1]). Der zum Theil sofort, theils erst im Verlaufe von Wochen sich abscheidende, undeutlich krystallinische, ziegelrothe Niederschlag enthielt reichlich Eiweissstoffe beigemengt, behufs deren Beseitigung die Basen in die Quecksilberjodid-Verbindung übergeführt wurden. Nach der Zersetzung des Wismutniederschlages durch Soda wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt und mit so viel Quecksilberchlorid-Lösung versetzt, bis kein überschüssiges Jodnatrium mehr vorhanden war und der entstehende hellgelbe Niederschlag einen röthlichen Farbenton von beigemengtem Quecksilberjodid anzunehmen begann. Aus der neutralen, mässig verdünnten Lösung wurde auf diese Weise nur das Cholinsalz gefällt. Beim Ansäuern der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure schied sich das Trigonellin-Quecksilberjodid in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, gemengt mit Blättchen und Nadeln derselben Verbindung, von der durch weiteres Eindampfen der überstehenden Lösung und abermaliges Eintröpfeln von Quecksilberchlorid (bis zur beginnenden Ausscheidung von Quecksilberjodid) noch ein erheblicher Antheil zu

---

[1]) Bei einer Wiederholung möchte ich empfehlen, das Extract zuvor wiederholt mit starkem Alkohol zu behandeln, um von den sehr störenden eiweissartigen Stoffen so viel als möglich zu beseitigen.

gewinnen war. Die Quecksilberjodid-Verbindung der Eiweissstoffe (Fibrinproteïnstoffe) blieb in der Mutterlauge gelöst, durch Sättigung derselben mit Kochsalz konnte sie als terpentinartige Masse abgeschieden werden.

Die Isolirung der reinen Basen aus den so gewonnenen Doppelsalzen geschah in bekannter Weise. Die Ausbeute betrug etwa 0.05 pCt. Cholin und 0.13 pCt. Trigonellin.

Cholin.

Das Cholin, als Gemenge der freien Base mit dem Carbonat erhalten, bildete einen stark alkalisch reagirenden Syrup, der selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Zur Identificirung wurde das charakteristische Platindoppelsalz dargestellt, indem die Lösung des Cholins in absolutem Alkohol mit Salzsäure angesäuert und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gefällt wurde. Aus der wässerigen Lösung des mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlages krystallisirte die Verbindung wasserfrei in prächtig ausgebildeten, orangerothen Tafeln, die bei einiger Sorgfalt leicht eine ansehnliche Grösse erreichten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{14}NOCl)_2, PtCl_4$
C	19.46	19.48 pCt.
H	4.76	4.55 »
Pt	31.71	31.63 »

Hr. Dr. Rinne, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, hatte die Güte, die Krystalle zu messen, und fand sie vollkommen übereinstimmend mit den Cholinplatinchloridkrystallen, welche Söffing[1]) untersucht hat. Nach Hrn. Dr. Rinne's gefälliger Mittheilung sind es monokline Krystalle der Combination $\infty P \grave{\infty}$, $\infty P \overline{2}$, $\infty P \bar{\infty}$, $+P$, $-P$, tafelförmig nach $\infty P \grave{\infty}$.

Aus einem anderen Theile des Alkaloïds wurde das Golddoppelsalz dargestellt, das schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich war und aus letzterem in feinen Nadeln krystallisirte. Gefunden wurden 44.39 pCt. Gold. (Berechnet 44.44 pCt.)

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die flüssige Base des Bockshornsamens identisch mit Cholin ist.

---

[1]) Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. Göttingen (Diss.). — Die betreffenden Präparate waren von Hrn. Prof. Boehm eingesandt unter der Bezeichnung »Lucidin-Platinchlorid« und »Gossypin-Platinchlorid«; sie sind unter dieser Benennung auch in Söffing's Dissertation aufgeführt. In Boehm's Abhandlung im Arch. f. experiment. Path. u. Pharmac. 19, 60 wird aber die Identität dieser beiden Basen mit dem Cholin nachgewiesen.

Trigonellin, $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol gereinigte Trigonellin bildet farblose, flache Prismen von schwach salzigem Geschmack. Es ist hygroskopisch, an feuchter Luft allmählich zerfliessend, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen verliert es erst Wasser, schmilzt dann unter Aufblähen und Braunfärbung und hinterlässt eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle. In der wässerigen Lösung erzeugt Jodkaliumwismutjodid und verdünnte Schwefelsäure einen krystallinischen, ziegelrothen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure reichliche Fällung, Gerbsäure eine schwache Trübung. Goldchlorid fällt nur die nicht zu verdünnte Lösung, ebenso wird durch Bromwasser nur eine concentrirte Lösung der freien Base oder ihrer Salze gefällt, der entstehende orangegelbe Niederschlag verschwindet bald wieder. Jodjodkaliumlösung fällt Lösungen des freien Alkaloïds nicht, wohl aber entsteht beim Ansäuern ein krystallinischer, dunkel gefärbter Niederschlag. Wie bereits erwähnt, wird durch Jodkaliumquecksilberjodid die neutrale Lösung nicht gefällt, dagegen werden aus angesäuerter Lösung ölige, alsbald zu Nadeln erstarrende Tropfen abgeschieden; überschüssiges Jodkalium verhindert die Fällung. Quecksilberchlorid, Pikrinsäure und Platinchlorid fällen nicht. Durch wenig Eisenchlorid wird die wässerige Lösung röthlich gefärbt, beim Erwärmen mit Alkalien wird sie gelb und schliesslich braun. Diese Färbung tritt auch ein, wenn eine cholinhaltige Trigonellinlösung eingedampft wird.

Das Trigonellin enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Ein Verwittern im Exsiccator findet nicht statt.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
H_2O	11.9	12.0	11.63 pCt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Alkaloïds führte zu der oben angegebenen, durch die Zusammensetzung des Platinsalzes bestätigten Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_2$
C	61.14	61.28 pCt.
H	5.48	5.12 »
N	10.4	10.24 »

Das salzsaure Trigonellin krystallisirt wasserfrei in flachen Säulen oder Tafeln, ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die Lösung reagirt sauer. Zur Chlorbestimmung wurde es bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_2$, HCl
Cl	20.32	20.43 pCt.

Das Nitrat und Sulfat ist ebenfalls gut krystallisirbar, ersteres bildet Blättchen, letzteres Nadeln. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Sie reagiren ebenfalls sauer.

Das Trigonellinplatinchlorid wurde ebenso dargestellt wie die Cholinverbindung. Es ist kaum löslich in Alkohol und krystallisirt aus Wasser in derben, wasserfreien Prismen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_7H_7NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$
C	24.68	—	24.57 pCt.
H	2.5	—	2.34 »
N	4.43	—	4.11 »
Pt	28.55	28.45	28.49 »

Mit Goldchlorid bildet das Trigonellin in verschiedenen Verhältnissen Doppelsalze, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Wird eine Lösung des salzsauren Trigonellins mit überschüssigem Goldchlorid gefällt, der Niederschlag gesammelt und aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, so erhält man die Verbindung $C_7H_7NO_2, HCl + AuCl_3$, die in vierseitigen Blättchen oder flachen Prismen krystallisirt. Das Salz enthält kein Krystallwasser; es schmilzt bei 198°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_7NO_2, HCl + AuCl_3$
Au	41.23	41.14	41.27 pCt.

Das Salz No. II war aus dem Platinsalze dargestellt. Wird dieses Goldsalz aus heissem Wasser, das mit Salzsäure schwach angesäuert ist, umkrystallisirt, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln der Verbindung $(C_7H_7NO_2)_4\ 3HCl + 3AuCl_3$ aus. Diese wird stets erhalten, wenn die heisse, schwach angesäuerte Alkaloïdlösung mit überschüssigem Goldchlorid versetzt wird. Das Salz ist ebenfalls wasserfrei, etwas schwerer löslich als das vorige und schmilzt bei 186°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_7H_7NO_2)_4, 3HCl + 3AuCl_3$
Au	37.56	37.68	37.65 pCt.
Cl	26.78	—	27.15 »

Ein drittes Goldsalz scheint zu entstehen, wenn das salzsaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird, wenigstens hatten die gewonnenen Krystalle ein anderes Aussehen und auch einen höheren Schmelzpunkt als die der beiden vorigen Salze. Der Schmelzpunkt wurde indessen nicht constant gefunden und das Salz deshalb nicht weiter untersucht.

Diese Verhältnisse machen es erklärlich, dass anfangs aus demselben Präparate ein constant zusammengesetztes Golddoppelsalz nicht erhalten werden konnte. Es war uns der Umstand entgangen, dass

es von der Menge vorhandener freier Salzsäure in der Flüssigkeit abhängt, ob die eine oder andere, oder beide Verbindungen gemengt krystallisiren.

Wie aus der Formel hervorgeht, ist das Trigonellin, falls ihm nicht etwa ein doppelt so grosses Molekulargewicht zukommt, isomer mit dem Pyridinbetaïn, welches v. Gerichten[1]) durch Erhitzen von Pyridin mit Monochloressigsäure erhielt. Identisch sind die beiden Basen, trotz ihrer grossen Aehnlichkeit, indessen nicht. Die Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns färbt sich nach v. Gerichten bei der Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau, während beim Trigonellin nur eine gelbliche Färbung eintritt. Es ist dies aber auch der einzige Unterschied, im Uebrigen stimmen beide Basen und deren Verbindungen der Beschreibung nach vollkommen mit einander überein.

Die geringe Menge des noch zur Verfügung stehenden Materiales erlaubte nicht, weitere Versuche über die Natur des Trigonellins und seine etwaigen Beziehungen zu bereits bekannten Körpern anzustellen. Es mag nur noch die Beobachtung erwähnt werden, das bei der Destillation mit sehr concentrirter Kalilauge ein anscheinend pyridinhaltiges Destillat erhalten wurde. Diese Wahrnehmung bedarf aber noch der Bestätigung durch Wiederholung des Versuchs mit ausreichendem Material.

Göttingen, im September 1885.

---

499. Rudolph Fittig: Ueber die Condensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]
(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit mehreren meiner Schüler habe ich die Versuche über die Vereinigung der Aldehyde mit den zweibasischen Säuren fortgesetzt. Dabei hat sich ergeben, dass die Reaction mit derselben Leichtigkeit mit Fettaldehyden wie mit aromatischen Aldehyden stattfindet. Es sind studirt worden die Condensationsproducte von gewöhnlichem Aldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, Valeraldehyd und Oenanthol mit Bernsteinsäure und von Valeraldehyd mit Brenz-

---

[1]) Diese Berichte XV, 1251.

weinsäure. Immer entstehen Lactonsäuren, und zwar, wenn Bernsteinsäure angewandt wird, nur eine Säure:

$$\mathrm{X{-}CHO} + \begin{array}{l}\mathrm{CH_2{-}COOH}\\ \vert\\ \mathrm{CH_2{-}COOH}\end{array} = \begin{array}{lcl} & \mathrm{CO{-}OH} & \\ & \vert & \\ \mathrm{X{-}CH{-}} & \mathrm{CH} & \mathrm{{-}CH_2}\\ \quad\vert & & \quad\vert\\ \quad\mathrm{O} & \text{———} & \mathrm{CO}\end{array} + \mathrm{H_2O},$$

bei Anwendung von Brenzweinsäure aber zwei isomere Lactonsäuren neben einander:

$$\mathrm{X{-}CHO} + \begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \vert\\ \mathrm{CH{-}CO{-}OH}\\ \vert\\ \mathrm{CH_2{-}CO{-}OH}\end{array}$$

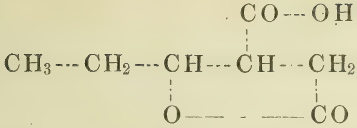
$$= \begin{array}{lcl} & \mathrm{CH_3\ \ CO{-}OH} & \\ & \diagdown\ \diagup & \\ \mathrm{X{-}CH{-}} & \mathrm{C} & \mathrm{{-}CH_2}\\ \quad\vert & & \quad\vert\\ \quad\mathrm{O} & \text{——} & \mathrm{CO}\end{array} \text{ und } \begin{array}{lcl} & \mathrm{CO{-}OH} & \\ & \vert & \\ \mathrm{X{-}CH{-}} & \mathrm{CH} & \mathrm{{-}CH{-}CH_3}\\ \quad\vert & & \quad\vert\\ \quad\mathrm{O} & \text{———} & \mathrm{CO}\end{array}.$$

Auch aus Bittermandelöl und Brenzweinsäure bildet sich unter geeigneten Versuchsbedingungen (bei 100°) neben der von Penfield studirten Säure eine zweite isomere Lactonsäure, die bei 123.5° schmilzt.

Die neu dargestellten Lactonsäuren verhalten sich beim Erhitzen wie die früher beschriebenen, sie spalten Kohlensäure ab und geben als Hauptproducte ungesättigte Säuren, als Nebenproducte die damit isomeren Lactone. Die Constitution der Lactone ergiebt sich direct aus der der Lactonsäuren, nicht aber mit gleicher Sicherheit die der einbasischen Säuren. Diese lassen sich alle mit grosser Leichtigkeit in die isomeren Lactone überführen. Danach ist das γ-Kohlenstoffatom ungesättigt, aber dieses kann mit dem β- oder einem δ-Atom durch doppelte Bindung verknüpft sein. Bei der Phenylparaconsäure verläuft die Reaction nach der Gleichung

$$\begin{array}{lcl} & \mathrm{CO{-}OH} & \\ & \vert & \\ \mathrm{C_6H_5{-}CH{-}} & \mathrm{CH} & \mathrm{{-}CH_2}\\ \qquad\quad\vert & & \quad\vert\\ \qquad\quad\mathrm{O} & \text{——} & \mathrm{CO}\end{array} = \mathrm{C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO{-}OH} + \mathrm{CO_2},$$

allein diese Reaction ist für die analog gebildeten ungesättigten Säuren in der Fettreihe nicht maassgebend, weil bei der Phenylparaconsäure das δ-Kohlenstoffatom dem Benzol angehört und deshalb hier doppelte Bindung nicht stattfinden kann. Die Constitution der ungesättigten Säuren ist bis jetzt nur in einem Falle genauer studirt worden. Die Säure $C_6H_{10}O_2$ aus der Lactonsäure

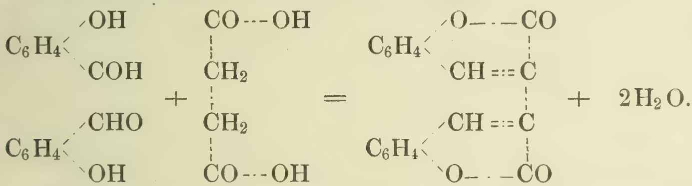


(aus Propionaldehyd und Bernsteinsäure) ist nach der Formel

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CO-OH$$

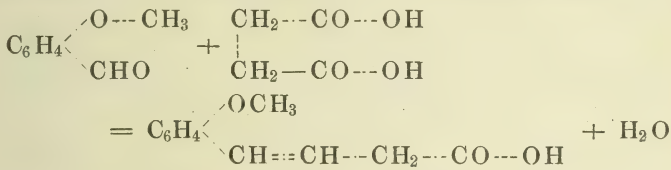
constituirt, da sie nach den Versuchen des Herrn Delisle identisch mit der Hydrosorbinsäure ist.

Sehr interessant ist das Verhalten der aromatischen Oxyaldehyde gegen zweibasische Säuren. Salicylaldehyd und Bernsteinsäure verbinden sich mit einander nach der Gleichung

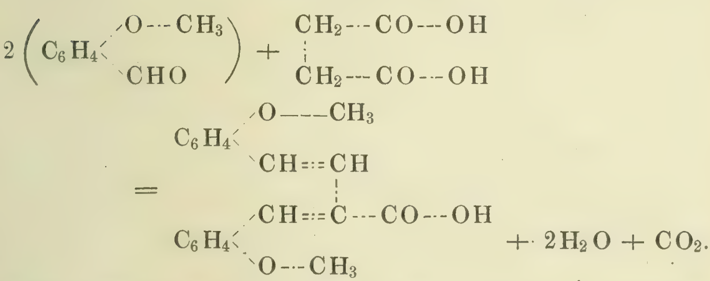


Es entsteht ganz glatt ein Dicumarin, dessen chemisches Verhalten, wie Hr. Dyson gefunden hat, dem des Cumarins sehr ähnlich ist.

Anisaldehyd und Bernsteinsäure verbinden sich nach den Versuchen des Hrn. Politis mit einander nach den Gleichungen



und



Es ist möglich, dass auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf die Bernsteinsäure eine nochmalige Condensation des Aldehyds mit der Phenylparaconsäure oder Phenylisocrotonsäure stattfindet, und dass die Producte dieser Reaction sich in den bisher von uns nicht studirten harzigen Nebenproducten befinden.

500. Rudolph Fittig: Condensation von Acetessigäther mit zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den in der vorstehenden Mittheilung erwähnten Reactionen ist es uns bisher nicht gelungen, die Aldehyde durch Ketone zu ersetzen. Sehr leicht dagegen und unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie mit den Aldehyden, findet die Condensation zwischen Acetessigäther und zweibasischen Säuren statt. Dabei aber treten 2 Moleküle Wasser aus. Aus Acetessigäther und Bernsteinsäure erhält man nach der Gleichung

$$C_6H_{10}O_3 + C_4H_6O_4 = C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$$

eine schön krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 75.5—76° schmelzende Säure. Sie ist einbasisch und der saure Aethylester einer zweibasischen Säure $C_8H_8O_5$, die man neben Weingeist leicht daraus beim Kochen mit Barytwasser erhält. Diese ist in Wasser leichter löslich, krystallisirt ebenfalls gut, schmilzt bei 199—200° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung.

Diese Verbindungen haben die gleiche Zusammensetzung und sind, wie es scheint, sehr ähnlich mit der von Harrow und Knorr studirten Carbopyrotritarsäure und deren saurem Aethylester, aber sie können nicht wohl identisch damit sein, da ihre Schmelzpunkte ganz andere sind. Die Carbopyrotritarsäure wird von Knorr (diese Ber. XVII, 2863) als Dimethylfurfurandicarbonsäure

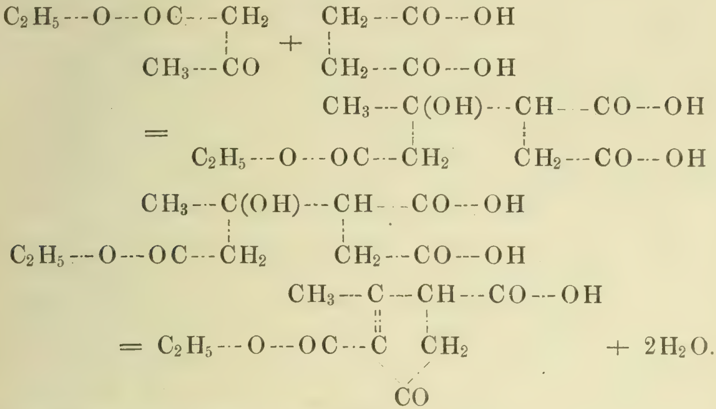
$$\begin{array}{ccccccccc} & & H_3C & - & C & - & O & - & C & - & CH_3 \\ & & & & \| & & & & \| & & \\ HO & - & OC & - & C & - & - & - & C & - & CO - OH \end{array}$$

aufgefasst. Da sie durch Condensation von zwei Molekülen Acetessigäther entsteht, so schien es möglich, dass auch bei unserer Reaction die Bernsteinsäure gar nicht an der Reaction theil genommen habe, allein, als anstatt des bernsteinsauren Natriums das brenzweinsaure Salz angewandt wurde, verlief die Reaction in analoger Weise. Es entstand in reichlicher Menge der saure Aethylester der gut krystallisirenden homologen Säure $C_9H_{10}O_5$, deren Schmelzpunkt bei 194° liegt.

Das weitere Studium dieser merkwürdigen Säuren, mit dem die HHrn. v. Eynern und Dietzel beschäftigt sind, wird uns wohl Aufschlüsse über deren Constitution geben.

Es ist möglich, dass die Reaction zwischen Acetessigäther und Bernsteinsäure in folgenden zwei Phasen verläuft:

I. II.



Strassburg, im September 1885.

---

501. Clemens Winkler: Die Neugestaltung des titrimetrischen Systems.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Friedrich Mohr sein bahnbrechendes Werk: »Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode« herausgab, äusserte er sich in der Vorrede unter Anderm, wie folgt:

> »Eine grosse Erschwerung der (Titrir-) Methode waren die sehr abweichenden Stärken der Maassflüssigkeiten ..... Um aus dieser Verwirrung herauszukommen, habe ich ein eigentliches System durchgeführt, welches mit der Art der Berechnung ein Ganzes ausmacht. Bestimmte Maassflüssigkeiten giebt es nunmehr von zweierlei Art. Das Liter enthält entweder 1 Atom, das kleine Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, oder $^1/_{10}$ Atom wirksamer Substanz.«

Später (S. 50 der 4. Aufl.) heisst es weiter:

> »Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Atom im Liter enthalten, heissen normale und die, welche $^1/_{10}$ Atom im Liter ent-

halten, heissen zehntelnormale. Zu den empfindlichsten Reactionen wählt man die zehntelnormalen und zu den minder empfindlichen die normalen Lösungen.«

Die Aufstellung und Einführung dieses ursprünglich von Griffin herrührenden »titrimetrischen Systems« durch Fr. Mohr erfolgte vor nunmehr dreissig Jahren, also zu einer Zeit, wo dualistische Anschauung und Ausdrucksweise noch in Geltung standen und die Begriffe von Atom- und Aequivalentgewicht im Allgemeinen als identisch angesehen werden konnten. Selten ist etwas Zweckmässigeres geschaffen worden, und nicht zum kleinsten Theile hat die Maassanalyse ihre Entwickelung eben dieser Schöpfung zu danken, welche ihr eine feste, wissenschaftliche Grundlage gab. So ist es denn gekommen, dass dieses auf der Aequivalentlehre fussende titrimetrische System sich ausserordentlich fest eingebürgert hat und dass es selbst die gewichtige, tiefgreifende Wandlung zu überdauern vermochte, die sich inmittelst auf theoretischem Gebiete vollzogen. Wenn man aber im Hinblick auf diese Wandlung fragt, ob das ursprüngliche titrimetrische System auch heute noch im Einklange mit der chemischen Anschauungsweise stehe, so kann nach meinem Dafürhalten diese Frage unmöglich bejaht werden. Der Atombegriff und vor allem der Atomwerth, hat sich inmittelst wesentlich geändert, Atomgewicht und Aequivalentgewicht fallen nicht mehr zusammen, das Volumengesetz ist erstanden, die Valenztheorie hat sich Bahn gebrochen und an die Stelle der dualistischen Schreibweise ist die unitäre getreten. Das chemische Denken bewegt sich heute in anderen Vorstellungen, die chemische Formelsprache in anderen Ausdrücken, als zu jener Zeit, wo die erste Aufstellung eines titrimetrischen Systems stattfand. Wohl sind, wie das ja nicht anders sein kann, die relativen Gewichtsmengen, nach denen die Elemente sich unter einander verbinden, dieselben geblieben, aber die früheren »Verbindungsgewichte« stehen nicht mehr im Einklang mit der heutigen Art der Formulirung, und wenn man auf Grund irgend welcher Formelgleichung die Gewichtsmengen der Stoffe berechnen will, die zum Vollzuge des durch sie ausgedrückten Vorganges nöthig sind, oder welche dabei entstehen, so wird man selbstredend in die Rechnung auch die heute geltenden Zahlenwerthe, die jetzigen Atom- und Molekulargewichte, einsetzen.

Wenn es sich nun um die Herstellung von Normallösungen, also von Titrirflüssigkeiten handelt, deren Gehalt an wirksamer Substanz zum Atom- beziehentlich Molekulargewichte der letzteren in Beziehung stehen soll, so muss man eben von einer Einheit ausgehen, und als solche hat jederzeit das Gewicht von einem Atom Wasserstoff gegolten. Zu Zeiten der früheren Aequivalentenlehre liess diese Ein-

heit nichts zu wünschen übrig, denn damals stimmten im chemischen Werthe überein:

1 Atom Wasserstoff = 1 Atom Sauerstoff	=	8 O
1 » » = 1 Atom Natrium	=	23 Na
1 » » = 1 Atom Natron .	=	31 NaO
1 » » = 1 Atom kohlensaures Natron	=	53 NaO, CO_2
1 Atom Wasserstoff = 1 Atom saures kohlensaures Natron	=	84 NaO, $2CO_2 + HO$
1 Atom Wasserstoff = 1 Atom Kalk . .	=	28 CaO
1 » » = 1 Atom Chlorwasserstoff	=	36.5 HCl
1 Atom Wasserstoff = 1 Atom Schwefelsäure	=	49 HO, SO_3

u. s. w.

Heute, wo man mit Atomen von verschiedener Werthigkeit und mit Molekülen rechnet, hat diese durchgängige Gleichheit aufgehört, denn nun sind äquivalent:

1 Atom Wasserstoff = ½ Atom Sauerstoff	=	$\frac{16}{2}$	= 8 O
1 » » = 1 Atom Natrium	=		= 23 Na
1 » » = ½ Mol. Natriumoxyd	=	$\frac{62}{2}$	= 31 Na_2O
1 Atom Wasserstoff = ½ Mol. Natriumcarbonat	=	$\frac{106}{2}$	= 53 Na_2CO_3
1 Atom Wasserstoff = 1 Mol. Natriumhydrocarbonat	=		84 $NaHCO_3$
1 Atom Wasserstoff = ½ Molekül Calciumoxyd	=	$\frac{56}{2}$	= 28 CaO
1 Atom Wasserstoff = 1 Molekül Chlorwasserstoff	=		36.5 HCl
1 Atom Wasserstoff = ½ Mol. Schwefelsäure	=	$\frac{98}{2}$	= 49 H_2SO_4

u. s. w.

Die letzterenfalls durch die verschiedene Valenz der Elemente bedingte Nothwendigkeit, bei der Anfertigung von Normallösungen bald mit ganzen, bald mit halben Atomgewichten, mit ganzen oder mit halben Molekulargewichten rechnen zu müssen, führt, wie zu beobachten ich oft Gelegenheit hatte, namentlich beim Anfänger ausserordentlich leicht zu Begriffsverwirrung und bringt deshalb grosse

Erschwerniss für Lehrer und Lernende mit sich. Der Unklarheiten werden auch nicht weniger, wenn man, wie dies von anderer Seite geschehen, ganz allgemein den Satz aufstellt: »*Das Aequivalentgewicht ist gleich dem Atomgewicht, dividirt durch die Valenz*«. Denn dann würden z. B. äquivalent sein

1 Atom Wasserstoff = ½ Atom Sauerstoff . . = $\frac{16}{2} = 8\,O^{II}$

1 » » = ⅓ » Stickstoff . . = $\frac{14}{3} = 4.66\,N^{III}$

1 » » = ⅓ » Arsen . . . = $\frac{75}{3} = 25\,As^{III}$

1 » » = ¼ » Kohlenstoff . = $\frac{12}{4} = 3\,C^{IV}$

Man bestimmt aber durch Titration thatsächlich z. B. Stickstoff in Gehalt von Ammoniak, also durch Messung des letzteren mit einer Normalsäure, oder Arsen durch Ueberführung von arseniger Säure in Arsensäure mittelst Jodlösung; in diesen Fällen ergiebt sich, ganz abweichend von Obigem, dass Aequivalenz obwaltet zwischen

1 Atom Wasserstoff = 1 Atom Stickstoff . . . = 14 N

1 » » = ½ » Arsen . . . . = $\frac{75}{2} = 37.5\,As$

Dass die Sachlage sich nicht einfacher gestaltet, wenn man es, statt mit Elementen mit Verbindungen, statt mit einfachen Atomen mit zusammengesetzten Molekülen zu thun hat, braucht wohl nicht erst des Weiteren erörtert zu werden, und so kann es denn kaum Wunder nehmen, wenn es dem Anfänger schwer fällt, gleichzeitig mit Atom- und Molekulargewichten zu rechnen, der Werthigkeitslehre Rechnung zu tragen und den Begriff der Aequivalenz festzuhalten.

Der Analytiker wird, ebenso wie der synthetisch thätige Chemiker, nur dann wirklich Tüchtiges leisten, wenn er an Alles, was er zu thun beabsichtigt, mit voller theoretischer Klarheit herantritt. Deshalb ist es dem Lernenden gegenüber nöthig, Alles was diese Klarheit beeinträchtigen oder das Verständniss erschweren könnte, nach Möglichkeit aus dem Wege zu räumen. In dieser Absicht, und keineswegs aus Neuerungssucht, habe ich vor zwei Jahren versucht, dem titrimetrischen System oder vielmehr dessen Grundlage eine andere Gestaltung zu geben, indem ich für dasselbe nicht das Gewicht des einfachen, sondern dasjenige des *doppelten Wasserstoffatoms*, das Molekulargewicht des Wasserstoffs, als Einheit zu Grunde legte [1]).

Es ist gegen diesen Vorschlag mancherlei Einspruch erhoben worden. Unter Anderen hat eine der bedeutendsten Autoritäten auf

[1]) Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System. Freiberg 1883.

dem Gebiete der Maassanalyse sich mir gegenüber über denselben dahin geäussert, dass man es bei den maassanalytischen Methoden nur mit den rein empirischen Aequivalenten der Elemente zu thun habe und deshalb kein Anlass vorliege, theoretische Speculationen herbeizuziehen, welche der Titrirmethode fern lägen und zudem zu allerhand Unsicherheit und Willkürlichkeit führten. Diese Ansicht steht nun aber, so sehr ich sie sonst respectire, in vollkommenem Widerspruch mit meinen Erfahrungen. Gerade die Beibehaltung der alten Aequivalente neben den neuen Atomgewichten hat allerlei Willkür im Gefolge gehabt. Während man sich früher, Dank Fr. Mohr's Vorgehen, zu der Einigung durchgerungen hatte, nur mit Normallösungen und Zehntel-Normallösungen zu arbeiten, zu denen sich später für gewisse Fälle noch die Hundertel-Normallösung gesellt hat, begegnen wir in der heutigen Literatur halb-, fünftel-, zwanzigstelnormalen Lösungen, mithin einer bedenklichen Ausartung des früher so schönen, zweckmässigen, streng decimalen titrimetrischen Systems. Nicht minder haben, wie dies bereits dargelegt wurde, Unsicherheit und Unklarheit bezüglich der titrimetrischen Werthe von dem Zeitpunkte ab Platz gegriffen, wo die neue atomistische Theorie an die Stelle der früheren Aequivalentenlehre getreten ist. Will man das titrimetrische System überhaupt beibehalten, so wird man auch der herrschenden Theorie Rechnung tragen müssen, ohne dass es deshalb nöthig wird, sich in weitgehende Speculationen zu verlieren. Wenn ich den Vorschlag machte, das Molekulargewicht des Wasserstoffs zu der für die Maassanalyse giltigen Einheit zu erheben, so beabsichtigte ich damit einzig und allein die Einführung eines anderen, die höchst störende Halbirung vieler Atom- und Molekulargewichte umgehenden Maassstabes, eines Maassstabes, der es gestattet, mit ganzen Grössen und nicht mit deren Bruchtheilen zu rechnen, und der die in Wechselwirkung tretenden Gewichtsmengen der Stoffe unbekümmert um deren Aequivalentgewicht unmittelbar aus der Formelgleichung abzuleiten gestattet.

Man hat es in der Maassanalyse jetzt und voraussichtlich auch dauernd nur mit Elementen von einfacher oder doppelter Werthigkeit zu thun, selbst den einen anscheinend abweichenden Fall der Phosphorsäurebestimmung nicht ausgenommen, bei welchem übrigens die Anwendung empirisch gestellter Titerflüssigkeiten conventionell ist. Bei sämmtlichen Neutralisationsmethoden kommt nur der Austausch zwischen Wasserstoff und einem ein- oder zweiwerthigen Metall, bei sämmtlichen Oxydations- und Reductionsmethoden die Uebertragung eines zweiwerthigen Atomes Sauerstoff in Frage, mag diese nun, wie bei Anwendung von übermangansaurem Kalium, direct, oder, wie bei Anwendung von Jod, indirect erfolgen. Erhebt man nun das Gewicht eines Doppelatoms Wasserstoff zum Maassstabe für die titrimetrische

Rechnung, so hat man es mit nichts Anderem als dem höchst einfachen, Jedermann geläufigen Verhältniss zu thun, demzufolge beispielsweise

$$H^{I}_2 = Na^{I}_2 = Ca^{II} = O^{II} = J^{I}_2$$

ist. Man vergegenwärtigt sich eben die der titrimetrischen Methode zu Grunde liegende Formelgleichung und setzt in dieselbe, wie sich dies übrigens meist ganz von selbst ergiebt, die in Wechselwirkung tretenden Stoffe immer mit einer H_2 gleichwerthigen Atomenzahl ein.

Also z. B.:

$$2NaOH + 2HCl = 2NaCl + 2H_2O$$
$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$
$$2NaHCO_3 + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$Ca^{II}CO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$
$$H_2SO_3 + H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2HJ$$
$$H_3AsO_3 + H_2O + 2J = H_3AsO_4 + 2HJ$$
$$SnCl_2 + 2HCl + O^{II} = SnCl_4 + H_2O .$$

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, dass ein einziger Blick auf die Formelgleichung hinreicht, um zu zweifelloser Klarheit darüber zu gelangen, welche Substanzmenge in Anwendung zu bringen ist, mag es sich nun um die Herstellung einer Titerflüssigkeit oder um die Abwägung des Untersuchungsobjectes handeln. In allen Fälllen springt die Gewichtsgrösse, welche ich als das Normalgewicht bezeichnet habe, deutlich in die Augen.

Man erreicht aber ferner durch die Anwendung des hier in Vorschlag gebrachten titrimetrischen Systems noch den Vortheil, dass die sich daraus ergebenden Gewichtsmengen an Titersubstanz oder Untersuchungsobject höchst zweckmässige Grössen darstellen, sofern man sich für die durchgängige Anwendung von Zehntel- und Hundertel-Normallösungen entscheidet. Die zeitherige Normal-Schwefelsäure enthielt 49.0 g Schwefelsäure, die jetzige $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure würde 9.8 g Schwefelsäure im Liter enthalten. Bei der Titrirung einer Soda würden, wenn die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure direct Procente ausdrücken sollen, im ersten Falle 5.3 g ($^1/_{10}$ Aequivalent), im anderen 1.06 g ($^1/_{100}$ Molekül) abzuwägen sein. 5.3 Soda sind eine für eine Titrirprobe ganz unnütz grosse Menge, deren Neutralisation mit lästigem, leicht zu Verlusten führendem Aufschäumen verbunden ist, und die ausser allem Verhältniss zur Schärfe der angewendeten Indicatoren steht. Ebenso ist bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Jodreaction die Concentration der bisherigen $^1/_{10}$ Jodlösung mit 12.7 g (= $^1/_{10}$ Aequivalent) Jod im Liter eine unnütz grosse; die von mir angewendete $^1/_{100}$ Jodlösung mit 2.54 g (= $^1/_{100}$ Molekül) Jod im Liter zeigt bei vollster Unveränderlichkeit eine höchst angemessene Stärke.

Welche Annehmlichkeit endlich darin liegt, dass bei Innehaltung des titrimetrischen Systems sämmtliche Normallösungen gleichwerthig sind, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden. Gleichviel z. B., ob man den Gehalt einer Kalilauge an Kaliumhydroxyd, oder denjenigen einer Soda an kohlensaurem Natrium, den eines schwefelsauren Ammoniaks an Ammoniak, eines Mörtels an Kohlensäure bestimmen, oder ob man den Titer einer Chamäleonlösung prüfen will, in allen diesen Fällen kann man sich derselben Oxalsäurelösung von normaler oder zehntelnormaler Stärke bedienen.

Das in meinem kleinen Lehrbuche dargelegte titrimetrische System hat sich bei nunmehr fünfjähriger Anwendung als so zweckmässig und so leichtverständlich erwiesen, dass ich trotz der dagegen erhobenen Bedenken nicht umhin kann, dasselbe immer wieder der Beachtung zu empfehlen. Wer unter Zugrundelegung dieses Systems in das Wesen der Maassanalyse eingeführt worden ist, gelangt zu einer Klarheit, die ihn selbst auf das Höchste befriedigt, und welche es ihm später auch leicht möglich macht, sich in der jetzt noch herrschenden titrimetrischen Rechnungsweise zurechtzufinden. Im Uebrigen bin ich überzeugt, dass diese Rechnungsweise im Laufe der Zeit ebenso aus den Laboratorien der chemischen Fabriken verschwinden wird, wie die alten dualistischen Formeln, die, so fest sie auch eingewurzelt waren, der veränderten theoretischen Strömung zuletzt doch weichen mussten.

Freiberg, im August 1885.

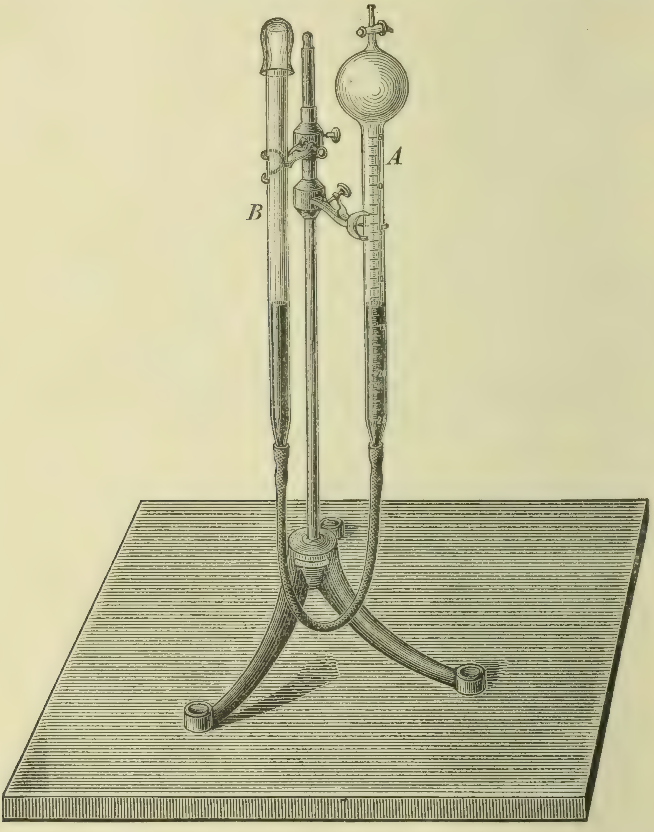
---

502. Clemens Winkler: Ueber einen Apparat zur raschen Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Die wiederholt und von verschiedenen Seiten (neuerdings von M. Kreusler, diese Berichte XVII, 29) ausgesprochene Idee, sich zur Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand eines Vergleichsapparates zu bedienen, welcher die jeweiligen durch Druck- und Temperaturwechsel bedingten Veränderungen eines Gasvolumens unmittelbar zu beobachten gestattet, kann auf nachbeschriebene Weise sehr zweckmässige Verwirklichung finden:

Ein eisernes Stativ mit zwei Armen (siehe Abbildung) trägt zwei vertical stehende, in ihren unteren Enden durch einen engen, starkwandigen Kautschukschlauch verbundene Röhren aus Glas, deren eine die Messröhre bildet, während die andere als Niveauröhre dient. Die zur Kugel erweiterte Messröhre *A* ist oben durch einen kleinen, schwach gefetteten und absolut dicht schliessenden Hahn abgeschlossen. Vom Hahnschlüssel bis zur Nullmarke fasst sie genau 100 ccm; die auf dem cylindrischen Röhrentheile befindliche Graduirung erstreckt



sich, von der Nullmarke ab gerechnet, nach oben hin auf 5 ccm, nach unten auf 25 ccm Röhreninhalt, derart also, dass sich 95 bis 125 ccm, und zwar auf $^1/_{10}$ genau, daran ablesen lassen. Diesen beiden Grenzvolumina würden 100 ccm im Normalzustande gedachter Luft, mit Feuchtigkeit gesättigt bei 800 mm B. und 0^0 t, beziehentlich 700 mm B. und 30^0 t, annähernd entsprechen, so dass also die Theilung für jede unter mittleren Verhältnissen denkbare Volumenveränderung ausreichen würde. Die Röhre *A* wird in verticaler Stellung von dem feststehenden

unteren Arme des Stativs getragen, derart, dass die Theilung vollkommen sichtbar bleibt.

Die Niveauröhre *B* ist ein gewöhnliches, oben offenes und nur mit Staubkappe bedecktes Rohr. Dasselbe ist in den oberen Arm des eisernen Stativs eingespannt und lässt sich, da dieser Arm mit Getriebe versehen ist, durch die daran befindliche Schraube beliebig auf und nieder bewegen. Der Inhalt der Niveauröhre braucht nicht mehr als 30 ccm zu betragen.

Um den Apparat für den dauernden Gebrauch ein- für allemal herzurichten, hat man, am besten unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, die Messröhre *A* mit einem Luftvolumen zu füllen, welches im Normalzustande genau 100 ccm betragen würde. In Wirklichkeit verwendet man zur Füllung mit Wasserdampf vollkommen gesättigte Luft, denn es ist der Apparat insbesondere für die Zwecke der technischen Gasanalyse bestimmt, bei welcher die Ablesungen durchgängig über Wasser vorgenommen werden. Man spritzt wenige Tröpfchen Wasser in die Messröhre, stellt den bereits mit annähernd der erforderlichen Menge Quecksilber gefüllten Apparat nebst Barometer und Thermometer in einem nicht geheizten Raum auf und ermittelt nach Ablauf mehrerer Stunden, am besten erst Tags darauf, auf das Sorgfältigste den eben herrschenden Barometer- und Thermometerstand. Nach der Formel:

$$V = \frac{(760 - 4.5)\ 100\ .\ (273 + t)}{273\ (B - f)}$$

berechnet man dann das Volumen, welches 100 ccm Luft, im Normalzustande gedacht, unter den beobachteten Verhältnissen einnehmen würden, stellt bei geöffnetem Hahne durch Heben oder Senken der Niveauröhre den Quecksilberspiegel genau auf dieses Volumen ein und schliesst sodann den Hahn wieder ab. Das solchergestalt abgesperrte Luftvolumen vergrössert und verkleinert sich nun mit jeder äusserlichen Druck- und Temperaturveränderung in demselben Maasse, wie ein im nämlichen Raume befindliches, der Untersuchung und Messung unterliegendes Gasvolumen, so dass sich also das Normalvolumen des letzteren aus dem nach erfolgter Gleichstellung der Quecksilberspiegel abgelesene Gasinhalt des Apparates durch eine blosse Proportionsrechnung ergiebt.

In ganz ähnlicher Weise und unabhängig von mir hat neuerdings G. Lunge das Nitrometer als Correctionsapparat für Gasvolumina verwendet (Chem. Industrie 1885, No. 6).

Der vorbeschriebene Apparat ist in sehr guter Ausführung von Franz Hugershoff in Leipzig gefertigt worden.

Freiberg, im Juli 1885.

503. Th. Wilm: Zur Analyse von Platinerz.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obgleich wir für die Gewinnung und Scheidung von reinem Platin aus seinen Erzen für technische Zwecke schon seit geraumer Zeit eine recht gute Methode[1]) besitzen, deren Princip sich bekanntlich auf eine von Claus gemachte Beobachtung stützt, nach welcher sich die Chloride einiger Platinmetalle durch Kochen mit Natronlauge leicht in durch Chlorammonium nicht fällbare niedere Chlorüre überführen lassen, eine Reaction, welche das Platinchlorid nicht oder unvergleichlich schwieriger erleidet, ermangelt es dennoch einer praktischen und dabei exacten analytischen Methode, sei es nur für die Bestimmung des Platins allein, oder was für technische Zwecke ebenso wichtig wäre, für die des Gesammtgehaltes edler Metalle, soweit sie durch Königswasser mit Hinterlassung von Osmiridium und Bergart in Lösung gehen. Leider kann auch der eben angedeutete Weg zur Scheidung durch Kochen der Erzlösung mit Natronlauge keinen Anspruch auf analytische Genauigkeit machen, da wir kein Kriterium für die vollständige Umwandlung der Chloride — mit Ausnahme des Platinchlorids — in Sesquichloride besitzen; das Kochen mit Natronlauge, von welchem immer ein Ueberschuss genommen werden muss, wenn die Umwandlung vollständig erfolgen soll, kann ferner leicht zu weit ausgedehnt werden, wodurch auch wechselnde Mengen von Platinchlorid zu Chlorür reducirt werden und als solche nicht durch Chlorammonium fällbar in der Mutterlauge bei den anderen Metallen verbleiben; aber die Gewinnung oder Bestimmung derselben, wenn sie überhaupt möglich, wird um so schwieriger, als das relative Mengenverhältniss des Platins zu den anderen Metallen ein ganz anderes geworden ist; aus solchen Gemengen wäre eine neue Scheidung etwa auf demselben Wege unausführbar in Folge von Massenwirkung und der Eigenthümlichkeit der Platinmetalle, unter gewissen Umständen und Mischungsverhältnissen gegen Reagentien ein verschiedenes Verhalten zu zeigen. Handelt es sich um reineres Werkplatin, wie bei der Verarbeitung alter Münzen, Blech, Draht und Abfälle, so lässt sich das Platin nach obiger Methode sehr vollständig und rein gewinnen und fast auch sicher bestimmen, weil andere Metalle in geringer Menge, unedle dagegen so gut wie gar nicht vorhanden sind; ganz anders verhält es sich bei der Prüfung der Erze selbst auf ihren Gehalt, sei es an Platin allein oder an Edelmetall allgemein. Abgesehen davon, dass wir noch zu wenig Beobachtungen darüber besitzen, in welcher Art und wie weit das Verhalten der Platinmetalle in einem solchen

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. V, 261. — Jahresbericht 1867, 314 und 854.

Gemenge höchst verschiedenartiger Stoffe, wie es eine Lösung von Platinerz ist, zu gewissen Reagentien modificirt wird, wie ferner das in den Erzen stets wechselnde Mengungsverhältniss der einzelnen Metalle zu einander die analytischen Resultate beeinflussen kann, kommen hierbei noch jene früher von mir wiederholt bezeichneten Fähigkeiten einzelner Verbindungen von Platinmetallen untereinander oder gegenüber anderen unedlen Beimengungen in Betracht, demzufolge erstere beim Fällen wechselnde Quantitäten der letzteren mitreissen und so zähe festhalten, dass sie nicht mehr durch Auswaschen davon zu trennen sind. Wie ich mich unzählige Male überzeugt und weiter unten zeigen werde, ist dies hauptsächlich mit dem Eisen der Fall, welches in den Platinerzen in so beträchtlicher Menge vorkommt. Durch diesen störenden Einfluss des Eisens und wahrscheinlich auch anderer Metalle (Cu, Ni, Ag) werden die Bestimmungen der einzelnen Platinmetalle oft ganz unrichtig. Da es nun technisch oft ebenso erwünscht ist, im Allgemeinen die Gesammtmenge edler Platinmetalle zu kennen, welche in den Königswasserauszug gehen, so schien es mir wichtig, nach einer Methode zu suchen, welche es gestattet, von vornherein die unedlen Beimengungen möglichst in einer Operation zu entfernen, wonach es dann ein Leichtes erschiene, in einer nur Platinmetalle enthaltenden Flüssigkeit für das Platin oder für alle zusammen ein einfaches Verfahren der Bestimmung zu finden. Leider besitzen wir aber kaum ein einziges Reagens, welches ausser den unedlen Metallen nicht auch theilweise das eine oder das andere der edlen fällt, und wenngleich auch den sichersten Angaben nach dies oder jenes Reagens in einer bestimmten Weise auf letztere einwirkt, werden in den Fällen grosser Beimengungen anderer Körper, wie in der Erzlösung, die Erscheinungen sehr modificirt, meist in dem Sinne, dass Metalle, welche z. B. durch ein gewisses Reagens an und für sich nicht fällbar sind, bei Gegenwart anderer Oxyde mit in den Niederschlag eingehen. Inwieweit dies namentlich für das Platin selbst und für einige andere seiner Begleiter gegenüber einigen der gebräuchlichsten Reagentien eintritt, welche im Uebrigen mit den unedlen Metallen durchweg unlösliche Niederschläge bilden, dagegen aber einige Platinmetalle nicht oder nur unter besonderen Bedingungen fällen, habe ich im Folgenden, soweit mir es das vorhandene Material erlaubte, für kohlensaures Natron, phosphorsaures Natron, kohlensauren Baryt und Schwefelwasserstoff untersucht und die Resultate mit den nach bekannten Methoden: durch Fällung des Platins — direct oder nach Kochen mit Natron — mit Ammoniumchlorid erhaltenen, verglichen. Wie man sieht, ergiebt sich aus den gewonnenen Resultaten, dass wir sehr weit davon entfernt sind, für die Analyse des Platinerzes eine einigermassen genaue Methode zu besitzen, ja dass wir nicht einmal für den Hauptbestandtheil des Erzes — für das Platin — ein Verfahren em-

pfehlen können, nach welchem man dasselbe in einer Operation quantitativ und rein aus der Erzlösung abscheiden kann. Nach den in Rose's Handbuch ausführlich angegebenen Reactionen der einzelnen Platinmetalle gegen Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Baryumcarbonat müssten die betreffenden Niederschläge dieser Salze in einer Erzlösung ausser etwas Palladium und allem Rhodium, vielleicht auch noch wechselnden Mengen von Ruthenium, sämmtliche unedle Beimengungen, das Filtrat aber namentlich alles Platin und die übrigen Platinmetalle enthalten, wie folgende kurze Zusammenstellung zeigt[1]):

	Na_2CO_3	Na_2HPO_4	$BaCO_3$
Pd .	kein Niederschlag	erst nach einiger Zeit	kein Niederschlag
Rh .	nach einiger Zeit		vollständig
Ir . .	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag
Ru .	in Sesquioxydlösungen zum Theil		unbekannt
Pt . .	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag

In Wirklichkeit ergiebt sich aber, dass das Verhalten der Metalle ein etwas anderes ist, wenn sie in der Erzlösung untereinander und mit den unedlen Metallen gemengt sind, denn der durch eines der angeführten Salze entstandene Niederschlag enthält stets beträchtliche Mengen der anderen Platinmetalle, welche an und für sich in reinem Zustande nicht von dem betreffenden Reagens gefällt werden. Auch in Bezug auf das Platin scheint es kaum sicher zu sein, dass es dabei quantitativ ohne Veränderung in Lösung bleibt.

Bevor ich die bei Anwendung verschiedener Verfahren erhaltenen Zahlenresultate zusammenstelle, seien noch einige Bemerkungen vorausgeschickt.

Das Material bestand aus 50.2578 g uralischen Platinerzes, wie es im Handel vorkommt; nach Auflösung derselben in Königswasser blieben im Ganzen 2.1044 g unlöslichen, gewöhnlich als Osmiridium und Bergart genannten Rückstandes nach; die vom Ueberschuss der Säure durch Concentriren befreite Lösung wurde auf einen Liter gebracht und zur jedesmaligen Analyse 50 ccm davon vermittelst einer Pipette abgemessen. Der Literkolben war vorher bei ca. 18° C. mit derselben, zu allen Abmessungen dienenden Pipette auscalibrirt, desgleichen ein 200 ccm haltender graduirter Cylinder. 50 ccm entsprachen demnach 2.51289 g Platinerz.

Die unter 1. angegebenen Resultate sind nach der gewöhnlichen, meist auch technisch angewandten Methode der directen Fällung der concentrirten Erzlösung mit Chlorammonium erhalten, mit dem geringen

[1]) Dabei ist das Osmium unberücksichtigt geblieben, da es in die Erzlösung nicht eingehen soll.

Unterschied nur, dass die Erzlösung während der Concentration mit Königswasser versetzt wurde, um alle Platinmetalle in der Form der höchsten Chlorverbindungen, welche durch Chlorammonium fällbar sind, zu erhalten. Aber obgleich reines Iridiumtetrachlorid, sowie Palladiumtetrachlorid beinahe quantitativ durch Chlorammonium fällbar sind, gelingt es dennoch nicht, nach diesem Verfahren alles Iridium und Palladium in den Platinniederschlag zu vereinigen, wie die weiter unten angegebenen Bemerkungen zeigen werden.

2., 3. und 4. geben die Metallbestimmungen nach Fällung der einzelnen Proben mit Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Baryumcarbonat in der Kälte; die unter Decantation filtrirten Flüssigkeitsmengen sammt den Waschwässern wurden angesäuert und stark concentrirt, darauf mit Ammoniumchlorid gefällt und der entstandene Niederschlag mit Alkohol wie gewöhnlich ausgewaschen und geglüht.

Einige von diesen Fällungen mit Natriumcarbonat und Natriumphosphat herrührende Filtrate wurden nach dem Abdampfen auf 100 ccm gebracht und davon die eine Hälfte nur, wie eben angegeben, mit Ammoniumchlorid gefällt, während die andere in einer gewogenen Platinschale oder im Tiegel zur Trockne gedampft und der Rückstand stark geglüht wurde. Doch gelang es in keinem Falle trotz Schmelzens der Masse über dem Gasgebläse noch durch Zusatz zum Abdampfrückstand der dreifachen Menge kohlensauren Natrons und wiederholtes Schmelzen eine vollständige Zersetzung zu Metall zu bewirken. Beim Ausziehen der grauen, metallisch glänzenden Schmelze mit heissem Wasser und Salzsäure erhielt ich jedes Mal stark gefärbte Lösungen, in denen nachträglich durch Ammoniumchlorid ein stets intensiv rother Niederschlag von Platinsalmiak entstand; das hierbei erhaltene Metall wurde zusammen mit dem aus der Schmelze resultirenden gewogen. Auf diese Bestimmungen beziehen sich die Zahlen der 6. Columne. Mit diesen Zahlen stimmt recht genügend das Resultat der 5. Columne; die saure und heisse Erzlösung war in diesem Falle anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt; da sich aber, wie ich darauf weiter unten zurückkommen werde, die Platinmetalle auffallenderweise nicht durch dieses Mittel von Eisen trennen lassen, ferner auch keine Spur vom Kupfer in dem in Wasserstoff geglühten Schwefelwasserstoffniederschlag durch concentrirte Salpetersäure ausziehbar ist, wurden die reducirten Metalle in Königswasser gelöst und darauf mit Ammoniumchlorid gefällt.

Die Bestimmung unter Columne 7 geschah nach der Methode durch Kochen mit Natronlauge u. s. w. Das Platin wird in den seltensten Fällen frei von Eisen erhalten und wägbare Mengen von Iridium lassen sich immer noch bei darauf folgender Lösung des Schwamms in sehr verdünntem Königswasser nachweisen.

Unter 8. ist noch ein Versuch angeführt, wobei mit Baryumcarbonat in der Wärme und unter längerer Digestion gefällt wurde. Es zeigte sich hierbei entgegen den Angaben von Rose (Handbuch I, 393), nach welchen Platin weder in der Kälte noch in der Wärme durch Baryumcarbonat gefällt werden soll, dass sehr bedeutende Quantitäten desselben ebenfalls in den Barytniederschlag eingehen; denn die im Filtrat enthaltene Metallmenge betrug nur 54.61 pCt.; die salzsaure Lösung des Barytniederschlages gab nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Reduciren der Schwefelmetalle, Lösen derselben in Königswasser und Fällen mit Ammoniumchlorid noch 20.66 pCt. Metall, so dass nach diesem Verfahren im Ganzen 75.27 pCt. gefunden wurden.

Zusammenstellung der analytischen Resultate.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Mit aq. reg. oxydirt und direct mit NH_4Cl gefällt	Fällung mit Na_2CO_3, im Filtrat mit NH_4Cl	Fällung mit Na_2HPO_4 + aq, im Filtrat mit NH_4Cl	Fällung mit $BaCO_3$ kalt, im Filtrat mit $NHCl_4$	Fällung mit H_2S	Mit Na_2CO_3 od. Na_2HPO_4 gefällt und ein Theil des Filtrates zur Trockne ged. und geglüht. Unzersetzter Rest mit NH_4Cl gefällt	Kochen mit NaOH u. s. w., Fällen mit NH_4Cl	Fällung mit $BaCO_3$ in der Hitze
78.91	77.12	77.24	77.62	76.82	76.74	74.78	54.61
78.51	77.57	—	77.11	—	76.84	—	—
—	—	—	77.08	—	76.42	—	—

Diese, sowie zahlreiche andere Analysen, welche mit einer zweiten Probe von Erz in derselben Weise angestellt wurden, deren Resultate ich aber nicht anführe, beweisen, dass die Bestimmung entweder eines Bestandtheils, z. B. des Platins, oder aller edlen Metalle im Platinerz, je nach der angewandten Methode ein verschiedenes Resultat ergiebt. Aber auch jede einzelne Bestimmung auf einem der angegebenen Wege verdient wenig Vertrauen auf Genauigkeit aus demselben Grunde, aus welchem im Allgemeinen bis jetzt kein einziges analytisches Verfahren zur Trennung und Abscheidung der Platin-

metalle exact zu nennen ist. Es haben nämlich diese, sowie eine Reihe anderer während der Verarbeitung von Platinrückständen und -Erzen im Grossen gemachter Beobachtungen gezeigt, dass die Platinmetalle, in welcher Gestalt oder Verbindung sie auch aus Lösungen, wie aus der des Erzes, in welchen mehr oder weniger von anderen Metallen vorhanden, ausgeschieden werden, selten oder niemals rein (wenigstens nicht durch einmalige Fällung) zu erhalten sind, dass sie vielmehr nicht nur, wie ich früher gezeigt, in metallischem Zustand, wenn sie aus ihrer Lösung durch Zink oder Eisen gefällt werden, ganz beträchtliche Quantitäten fremder Beimengungen, welche für sich allein unter denselben Umständen nicht fällbar sind, mitreissen, sondern namentlich auch in der Form ihrer Schwefelverbindungen, Oxyde, Doppelsalze aus der Lösung sehr bedeutende Mengen anderer Körper entziehen, von denen sie nicht durch Auswaschen zu befreien sind, sondern nur durch umständliche Operationen und schwerlich in allen Fällen vollständig getrennt werden können, weil das relative Mengenverhältniss von grösstem Einfluss auf das Verhalten der einzelnen Bestandtheile zu dem jeweilig angewandten Reagens zu sein scheint. Selbst für das Platin, als wichtigsten Theil des Erzes, reichen die gemachten Erfahrungen nicht zum Beweis dafür aus, ob es nicht bei Anwendung oben genannter Reagentien, welche es (ausser Schwefelwasserstoff) alle in reinem Zustande für sich nicht fällen, nicht dennoch in wechselnden Antheilen in den Niederschlag, der die unedlen Metalle enthält, eingeht; denn die qualitative Untersuchung jener Niederschläge erwies stets die Gegenwart beträchtlicher Mengen der anderen Platinmetalle, welche ebenfalls, einzeln für sich genommen, grösstentheils nicht von jenen Reagentien gefällt werden sollen; aber eine kleine Menge von Platin, falls sie einer verhältnissmässig überwiegenden Quantität anderer Platinmetalle beigemengt ist, lässt sich eigentlich gar nicht aus einer solchen Mischung trennen oder zweifellos in ihr nachweisen, da die Reactionen und Abscheidungsmethoden für Platin nur für solche Fälle gelten können, in denen jenes bei weitem an Menge überwiegt, im umgekehrten Falle aber die Eigenschaften desselben oft dermaassen durch die Gegenwart fremder Metalle modificirt erscheinen, dass man oft geneigt sein möchte, zu vermuthen, ein ganz anderes Metall oder eine neue Verbindung vor sich zu haben.

Die folgenden Bemerkungen beziehen sich meistens auf die Resultate, welche die qualitative Untersuchung der durch die angewandten Reagentien hervorgebrachten Niederschläge ergeben hat, sowie auf einige besonders charakteristische Fälle, aus denen der bedeutende Einfluss der Gegenwart verschiedener Mengen von Platinmetallen auf die Nachweisung und das Verhalten anderer unedler Metalle und sonstiger Beimengungen zu ersehen ist.

Von den oben mitgetheilten analytischen Ergebnissen enthält die erste Columne die höchsten Zahlen für den Gesammtgehalt der durch Ammoniumchlorid fällbaren Metalle. Die Ursache davon ist, wie schon angedeutet, weniger in dem Mitfällen des Iridiums zu suchen, als namentlich in der stets bedeutenden Beimengung von Eisen im Niederschlag durch Ammoniumchlorid, welches sich durch kein Auswaschen entfernen lässt, am wenigsten mit Alkohol, wie es immer geschieht, weil der Niederschlag und besonders der Iridiumsalmiak in Wasser zum Theil auflöslich ist. — Aus demselben Grunde darf man auch ein Auskochen mit Salzsäure, welches am ehesten das Eisen entfernen würde, nicht anwenden. Diese Beimengung von Eisensalzen zeigt sich am besten beim nachherigen Glühen des vermittelst der Pumpe mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlages im Porzellantiegel; die untere Fläche des Tiegeldeckels bedeckt sich bald mit einem starken, rothgelben Anflug, der nach starkem Glühen violettrostroth aussieht und Eisenoxyd ist. Ein Auskochen des geglühten Metallschwamms mit Salzsäure führt auch nicht zum Ziele, da das Eisen dadurch nicht gelöst wird. Nur durch wiederholtes Lösen des Schwamms und Wiederfällen kann ein eisenfreies Metall erhalten werden.

Ganz ähnliche Beobachtungen habe ich bei jeder Verarbeitung der mit Eisen gefällten Platinrückstände gemacht; man kann dieselben hintereinander mit Säuren und Königswasser ausziehen, und dennoch bleiben im unlöslichen Rückstande beträchtliche Mengen von Eisen, welches demnach in einer ganz besonders beständigen Verbindungsform, etwa ähnlich wie im natürlichen Erze, in den Platinmetallen enthalten ist. Dasselbe eigenthümliche Verhalten habe ich auch bezüglich des Goldes constatirt, als ich gelegentlich 100 g solcher mit Salzsäure, Salpetersäure und endlich mit Königswasser extrahirter gefällter Platinrückstände zur Gewinnung von Rhodium[1]) und Iridiumsalzen mit Kochsalz gemengt im feuchten Chlorstrom aufschloss. Ein Theil des Rhodiums wird aus den Salmiakdoppelsalzen durch Krystallisation gewonnen, der andere bleibt in dem dunkelrothen Niederschlag durch Salmiak, woraus er nicht durch einfaches Auswaschen zu entfernen ist, sondern nur durch wiederholtes Auskochen, theilweises Auflösen und Wiederabscheiden des Iridiumsalmiaks. In den Mutterlaugen des Rhodiumsalzes war ausser Eisen, Kupfer und wahrscheinlich

---

[1]) Das geeignetste Material zur Rhodiumgewinnung sind gerade jene Auszüge der mit Eisen gefällten Rückstände, welche durch längeres Behandeln derselben mit Salzsäure oder Salpetersäure an der Luft erhalten werden. Wie ich früher gezeigt, lösen sich die feinvertheilten Metalle, Rhodium, Palladium und in geringen Mengen auch Iridium sehr leicht aus einem Gemenge auf, wobei namentlich für möglichst häufige Berührung der Metalle mit der Luft Sorge zu tragen ist.

auch Spuren von Nickel noch ein die Lösung gelbfärbendes Metall vorhanden, welches sich schliesslich als Gold auswies und in nicht unerheblicher Quantität rein gewonnen wurde.

Das Gold ist also trotz seiner ausserordentlich leichten Löslichkeit in Königswasser, namentlich in dem feinvertheilten Zustande, wie es in den durch Eisen gefällten Platinrückständen enthalten war, ungeachtet der mit letzteren vorgenommenen Extractionen, in Form einer noch unbekannten, höchst beständigen Verbindung in dem Metallgemenge geblieben; in einem ähnlichen Zustande muss sich auch ein Theil des in Königswasser noch leichter als Gold auflöslichen Palladiums befinden, dessen Gegenwart ich auf unzweifelhafte Weise in denselben zuvor extrahirten Rückständen nachgewiesen habe. Dabei habe ich bei der Verarbeitung des vom Rhodiumsalz nach eben angegebener Weise getrennten schwarzrothen Niederschlags durch Salmiak auf Iridium nebenbei die von Wöhler und Mucklé[1]) gemachte Beobachtung vollkommen bestätigt gefunden, nach welcher solche dunkelgefärbten Niederschläge durch Ammoniumchlorid, wie sie der Beschreibung nach dem Iridiumsalmiak entsprechen, dennoch zum allergrössten Theil aus Platin neben wechselnden Mengen von Iridium gemengt bestehen, ein Ergebniss, wie es aber in diesem Maasse für jene mit Königswasser wiederholt extrahirten Rückstände kaum zu erwarten war. Ich habe diesen Niederschlag, welchen ich anfangs auch für hauptsächlich aus Iridiumsalmiak bestehend angesehen, mit Aetznatron und Cyankalium behandelt und auf diese Weise, wie ich in einer späteren Notiz mitzutheilen gedenke, eine Trennung des Platins vom Iridium bewirkt, so zwar, dass ich den grössten Theil des Platins frei von Iridium in Form des schön krystallisirenden Doppelsalzes $PtCy_2 2KCy$ gewann. Die letzten Mutterlaugen dieses Salzes schieden statt der durchsichtigen, bläulich irisirenden Krystalle von $PtCy_2 2KCy$ solche von opakem, nicht schillerndem Aussehen und weisser Farbe aus, welche nach der Prüfung des daraus dargestellten Metalles für ein Gemenge oder vielleicht ein Doppelsalz von Platin und Palladium gehalten werden müssen. Das Palladium konnte in diesem Falle, da es in verhältnissmässig grosser Quantität neben Platin vorhanden war, schon sehr leicht an der Löslichkeit in Salpetersäure und besonders gut in Form der charakteristischen, langen, dunkelgrünen Säulen des Chlorürsalzes, $PdCl_2 2NH_4Cl$, sowie des intensiv rothen, krystallinischen Niederschlages durch Ammoniumchlorid als $PdCl_4 2NH_4Cl$ in der oxydirten Lösung des vorigen Salzes nachgewiesen und getrennt werden. Doch bot sich auch in diesem Fall ein auffallendes Beispiel dar, wie unter gewissen Umständen je nach dem relativen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 104, 368.

Mengenverhältniss zweier Platinmetalle bekannte Reactionen derselben sowie die äusseren Eigenschaften ihrer Verbindungen verändert werden. Die Lösung enthielt das Platin als Chlorid, das Palladium als Chlorür, und herrscht ersteres, wie es am häufigsten geschieht, an Menge vor, so lässt es sich sehr leicht durch Chlorammonium vom leichtlöslichen Palladiumsalz trennen; im gegebenen Falle fand entweder ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Metallen statt, oder war Palladium im Ueberschuss vorhanden und Salmiak schied an Stelle des gelben Niederschlages von Platinsalmiak ein Haufwerk von rothgelben Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop nicht Octaëder, wie zu erwarten war, sondern gut ausgebildete, kurze, platte Säulchen von schön rother Farbe darstellten, wie solche bis jetzt an keinem Platin- oder Palladiumsalz beobachtet worden sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte sich hier, vielleicht auch in Folge von Temperatur- oder Concentrationsbedingungen ein wenig beständiges Doppelsalz beider Metalle gebildet, denn es genügte ein einfaches Erwärmen und Wiederauflösen jener Krystalle in der Mutterlauge zur vollständigen Trennung des Palladiums vom Platin; denn nun schied sich nach dem Erkalten rein gelber Platinsalmiak aus, die darüberstehende Flüssigkeit hatte die dem Chlorürsalz, $PdCl_2 2NH_4Cl$, eigenthümliche dunkelbraunrothe Farbe und erstarrte bald zum grössten Theil in Form der grünen Säulen des Doppelsalzes.

Was das Iridium anbelangt, so wird es selbst aus der stark concentrirten Königswasser enthaltenden Lösung des Erzes lange nicht quantitativ durch Chlorammonium mit dem Platin gefällt. Da bei allen Bestimmungen gleich nach dem Zusatz von Chlorammonium ein dem Volum der Flüssigkeit ungefähr gleiches an Alkohol zugemischt, nach circa 10—12 Stunden filtrirt und nur mit Alkohol ausgewaschen resp. abgesogen wurde, konnte sich kein Iridiumsalmiak auflösen; dass es aber dennoch fast immer geschah, lehrte die Untersuchung der Filtrate vom Platinsalmiak. Dampft man diese vorsichtig ein, so scheiden sich schwarzrothe Kryställchen aus, die neben Iridium noch eine Menge Platin enthalten. Es kann diese Erscheinung nur von einer theilweisen Reduction der als Chloride, $PtCl_4$ und $IrCl_4$, in der Königswasserlösung bestehenden Metallverbindungen zu Sesquichlorüren oder zu Chlorür durch Alkohol herrühren. Der Aldehyd, dessen Gegenwart sich durch seinen Geruch kundgiebt, wirkt dann seinerseits noch kräftiger reducirend. Lässt man eine wässrige Lösung von Iridiumsalmiak mit Alkohol gemengt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so entfärbt sie sich bedeutend, offenbar in Folge einer Reduction der stark tingirten Chloridsalze zu den wenig gefärbten Chlorürverbindungen. Dampft man dann den Alkohol weg und lässt wieder an der Luft stehen, so erfolgt Oxydation, denn es scheiden sich Iridiumsalmiakkrystalle aus. Ein Zusatz von Alkohol,

wie er zur Verhütung einer grösseren Auflöslichkeit immer bei der Fällung von Platin angewandt wird, kann unter Umständen auch eine theilweise Reduction, mithin eine Nichtfällung von mehr oder weniger Platin bewirken, da wir nach Rose (qualitat. Analyse 391) wissen, dass Alkohol Platinchlorid reducirt und das entstehende Chlorür sich mit dunkler Färbung im Chlorid auflöst. Ein zu langes Stehenlassen der mit Ammoniumchlorid gefällten und mit Alkohol versetzten Erzlösung vor dem Filtriren ist daher jedenfalls bei analytischen Bestimmungen nicht zu empfehlen.

Die Trennung kleiner Mengen von Iridium, wie im Platinschwamm, von viel Platin durch verdünntes Königswasser ist ganz ungenau und höchstens nach Wiederholung der Operation mit dem wiedergefällten Platin, ferner bei Anwendung sehr verdünnter Säuren, also unter grossem Zeitaufwand, nur annähernd.

Bevor ich auf die Ergebnisse der qualitativen Untersuchung der durch die Reagentien: Na_2CO_3, Na_2HPO_4, $BaCO_3$ in der Erzlösung hervorgebrachten Niederschläge eingehe, möchte ich in Kurzem auf die ausserordentliche Beständigkeit beim Schmelzen der Natriumdoppelsalze der Platinmetalle aufmerksam machen, wie sie durch Verdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Filtrate von den Niederschlägen durch kohlensaures und phosphorsaures Natron erhalten werden. Diese Abdampfrückstände wurden in einem gewogenen Platinschälchen anfangs schwach, dann stärker zum vollkommenen Schmelzen erhitzt und zuletzt noch eine längere Zeit über dem Gebläse geglüht. Obgleich die erkaltete graue Schmelze farblos erschien und von silberweissem Metall durchsetzt war, wurde daraus jedes Mal durch Wasser eine stark gefärbte Lösung ausgezogen; die Zersetzung war also sehr unvollständig, selbst nach Zusatz eines Ueberschusses von Soda und erneuertem Schmelzen. Dabei zeigte sich, dass die wässerigen Lösungen der unzersetzt gebliebenen Antheile mit Salmiak die dunkelsten Niederschläge gaben von ziegelroth bis braunroth, offenbar ein Beweis, dass die Doppelsalze der verschiedenen Platinmetalle sich sehr ungleich schnell in der Hitze zersetzen. Wie man ferner sieht, sind die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen um etwa 1 pCt. niedriger ausgefallen, als die der Columnen 2, 3 und 4, in denen die angesäuerten, concentrirten Filtrate direct mit Chlorammonium gefällt wurden. Den Grund davon habe ich nicht nachweisen können, doch scheint mir die Ursache in der Verflüchtigung eines Bestandtheils zu liegen, wie folgende Beobachtung bestätigt. Als bei einer Schmelzoperation das Platinschälchen mit der Salzmasse mit einem Uhrglase bedeckt wurde, zeigte sich an diesem schon vor dem beginnenden Schmelzen ein gelbröthlicher Anflug, der mit Wasser eine blass-gelbrosa Lösung gab, welche beim Erhitzen in eine unbestimmbar hellgrünliche Färbung überging; die Flüssigkeit entfärbte sich dann bald

gänzlich und zeigte sich ein staubartig aufschwimmendes, graues Pulver, das sich in Salzsäure mit gelblicher Färbung löste; die Lösung schien durch Ammoniak keine Veränderung zu erleiden. Der geringen Menge wegen konnte keine eingehendere Prüfung angestellt werden.

Ich gehe jetzt zu den Resultaten der qualitativen Untersuchung der Niederschläge durch Baryumcarbonat und Natriumcarbonat über, indem ich dabei einige analytische Beobachtungen über das Verhalten der Platinmetalle bei Gegenwart von unedlen Metallen und anderen Beimengungen genauer mittheile, in der Hoffnung, dass diese, wenn auch unvollständigen Resultate in ihrer Weise einen Beitrag zur Kenntniss der Metalle und ihrer Nachweisung bilden könnten.

Hier ist vor Allem auf das eigenthümliche Verhalten des Eisens zu Schwefelwasserstoff hinzuweisen, wenn man entweder die ursprüngliche Erzlösung oder die Filtrate von den Niederschlägen durch Salmiak oder endlich die salzsauren Lösungen der Fällungen durch kohlensaures Natron und kohlensauren Baryt mit Schwefelwasserstoff behandelt. In allen Fällen bewirkt die Ausscheidung der Sulfide der Platinmetalle ein Mitreissen von Eisen in den Niederschlag in ganz bedeutendem Grade. Letzteres sowohl als auch das mitgefällte Kupfer lassen sich aus dem geglühten Niederschlage nicht durch Salpetersäure ausziehen; zu ihrer Nachweisung muss der in Wasserstoff reducirte Niederschlag wieder in Königswasser gelöst und die edlen Metalle mit Chlorammonium gefällt werden.

Die qualitativen Analysen, welche mit den durch oben genannte Reagentien erhaltenen Niederschlägen ausgeführt wurden, ergaben durchgehends, dass die Gegenwart von Platinmetallen die Erkennung anderer Bestandtheile, indem sie deren Eigenschaften bedeutend modificiren, erschwert, und dass ferner eine Trennung in Gruppen nach dem bekannten systematischen Gang der Analyse nicht durchführbar ist, insofern keines der Gruppenreagentien die edlen Metalle (mit Ausnahme vielleicht des Platins) vollständig fällt. Die Fällungen mit Schwefelwasserstoff geschahen stets in heisser, saurer Lösung und unter wiederholtem, anhaltenden Behandeln mit dem Gas. Obgleich die Flüssigkeit nachher vollkommen entfärbt ist, bleiben dennoch namentlich Rhodium und etwas Iridium, sowie Spuren der übrigen Platinmetalle ungefällt; durch Concentriren des Filtrats und zeitweisen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser gelingt es noch, einen Theil derselben auszuscheiden. Nach der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit gelbem Schwefelammonium bleibt immer ein bedeutender Theil der Platinmetalle ungelöst nach; nur Schwefelpalladium löst sich am leichtesten in Schwefelammonium auf und mit ihm zugleich Schwefelkupfer in so beträchtlichen Mengen, wie es bei Abwesenheit von Platinmetallen niemals zu constatiren ist. Eisen wird, wie oben gezeigt, jedes Mal

von den Platinmetallsulfiden mitgerissen und lässt sich aus dem Niederschlag nicht durch Ausziehen mit Säuren entfernen.

Im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag fällen Ammoniak mit Schwefelammonium ausser allem Eisen, Aluminium und Spuren von Nickel, sämmtliches vorher durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagenes Rhodium. Behandelt man diesen Niederschlag, wie bei der Trennung von Nickel und Kobalt von den übrigen Metallen der dritten und vierten Gruppe mit verdünnter Salzsäure, so bleibt stets ein beträchtlicher, schwarzer, unlöslicher Rückstand nach, welcher Rhodium mit Eisen in sehr fester Verbindung enthält neben Spuren von Nickel, dessen Nachweisung aber neben diesen Metallen sehr schwer ist. Kobalt habe ich niemals finden können. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag scheint auch noch Spuren eines Platinmetalles zu enthalten.

Die Nachweisung und Erkennung der verschiedenen Platinmetalle (eine Trennung ist bei den meist kleinen Quantitäten nicht ausführbar) gelingt am besten auf Grund der äusseren Eigenschaften ihrer wohlcharakterisirten Doppelsalze, welche aus der concentrirten Lösung in Königswasser durch Chlorammonium ausgeschieden werden. Die aus den Niederschlägen durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erhaltenen, mit Wasserstoff reducirten, in Königswasser unlöslichen Metallgemenge werden, mit wenig Chlornatrium gemischt, im Strome feuchten Chlorgases unter Erwärmen aufgeschlossen, die wässerige Lösung der entstandenen Natriumdoppelsalze concentrirt, zur Oxydation mit Königswasser erwärmt und kalt mit Chlorammonium versetzt. Das Mikroskop giebt dann das einzige untrügliche Mittel ab, kleine Mengen von Platin, Iridium, Rhodium und Palladium zu erkennen. In allen Fällen konnte z. B. das Rhodium in dem in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theil des Schwefelammoniumniederschlages, neben viel Eisen und wenig Nickel, die äufserst fest mit ihm verbunden sind, auf die angegebene Weise unzweifelhaft an der charakteristischen sechs- oder dreieckigen Form der tafelförmigen, himbeerrothen Krystalle nachgewiesen werden. Ein solches aus Rhodium und Eisen bestehendes, mit Wasserstoff aus den Schwefelverbindungen reducirtes Gemenge ist deutlich magnetisch.

Ganz besonders merkwürdig ist aber das Verhalten der Platinmetalle, bei ihrer Fällung mit Schwefelwasserstoff aus einer stark sauren Lösung, welche noch andere Salze enthält, solche Verbindungen mitzureissen und ausserordentlich zähe festzuhalten, die sonst unter keinen Umständen durch jenes Gas eine Veränderung erleiden. Ich meine das eigenthümliche Eingehen von Baryum, in einer mir unbekannten Verbindungsform, in die Sulfide der Platinmetalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung der Niederschläge durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen sind. Trotz vollkommensten

Auswaschens der Schwefelmetalle enthalten diese stets eine grosse Menge einer Baryumverbindung, deren Existenz sich in der Form von schwefelsaurem Baryt (bis zu 7 pCt.) nachweisen lässt, wenn man das in Wasserstoff reducirte Metallgemenge mit Chlornatrium und Chlor aufschliesst und die Schmelze in Wasser löst; das hierbei unlöslich zurückbleibende graue oder weisse Pulver ist schwefelsaurer Baryt[1]).

Zum Schluss sei noch einiger Versuche erwähnt, welche eine Trennung der edlen Metalle von den Beimengungen in der Lösung des Platinerzes durch Elektrolyse erzielen sollten, und die ich hier, ungeachtet ihrer Unvollkommenheit, mittheile, weil manche hierbei gemachten Erfahrungen für künftige Untersuchungen in dieser Richtung möglicherweise Fingerzeige darüber abgeben könnten, wieviel man sich von einer elektrolytischen Abscheidung der Platinmetalle zum Zweck analytischer Bestimmung derselben versprechen darf und welche Bedingungen dabei zu erfüllen sind.

Ich habe mich dazu einer grösseren Clamond'schen Thermobatterie bedient, welche übrigens einen sehr schwachen Strom gab (etwa 20—30 ccm Knallgas per Stunde). Die Pole bildeten zwei an dicke Platindrähte befestigte Platinbleche; beide wurden vor jedem Versuche gewogen. Es zeigte sich bald, dass wenigstens unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine Abscheidung der edlen Metalle in stark saurer Lösung frei von den unedlen nicht möglich ist. Trotz der Schwäche des Stromes legt sich das elektrolytisch ausgeschiedene Metall nicht fest genug an den Pol, dass nicht ein Theil desselben schon durch einfaches Abspülen mit Wasser abgeblättert wird, was in noch stärkerem Grade geschieht, wenn der Pol nach Entfernung aus der Lösung und Abwaschen über der Flamme getrocknet wird. Die ersten Versuche machte ich mit abgemessenen Theilen der-

---

[1]) Da ich bei allen ähnlichen Operationen, von denen eine zur Bestätigung mit einem aus einer grossen Menge concentirter Erzlösung erhaltenen Niederschlage durch Baryumcarbonat angestellt war, immer wieder jenes weisse, in Alkalien und Säuren (ausser in ganz concentrirter, heisser Schwefelsäure) unlösliche Pulver bekam, dessen Natur ich aber wegen seiner grossen Beständigkeit zu verschiedenen Reagentien nicht gleich feststellen konnte, und auch nach der angegebenen Gewinnungsart ein Verdacht einer derartigen Beimengung ausgeschlossen war, habe ich mich leider veranlasst gesehen, vor einiger Zeit in diesen Berichten XVI, 1298 eine vorläufige Mittheilung über jenen damals mir noch unbekannten Körper zu machen. Jedenfalls findet diese eigenthümliche Erscheinung der Fällung von Barytsalzen durch Schwefelwasserstoff ihr Analogon in dem Verhalten der Platinmetalle zum Eisen, wie es oben angedeutet war, und kann nur auf eine Art Contact- oder Oberflächenwirkung zurückzuführen sein. Bei dieser Gelegenheit möchte ich die verhältnissmässig leichte Löslichkeit von selbst geglühtem schwefelsaurem Baryt in heisser, concentrirter Schwefelsäure hervorheben.

selben Erzlösung, welche zu den oben angeführten Analysen gedient hatte, und zwar in salzsaurer Lösung, in der Hoffnung, auf diese Weise alles Eisen in Lösung zu erhalten und das mit abgeschiedene Kupfer nachher durch einfaches Einlegen des Poles in warme Salpetersäure zu entfernen. Doch erfolgte weder das Eine noch das Andere; denn beide Metalle werden zugleich mit den Platinmetallen am Pol abgeschieden und zwar in so inniger Verbindung mit letzteren, dass selbst heisse, concentrirte Salpetersäure nichts aus denselben auszieht. Während der Elektrolyse wird am anderen Pol Chlor frei, doch bleibt das Gewicht dieses Poles genau dasselbe, wie vor der Elektrolyse. Die Flüssigkeit wird ferner in dem Maasse, als sich die Metalle am negativen Pol abscheiden, nicht farbloser, wie man erwarten sollte, sondern immer intensiver roth, und bleibt weinroth gefärbt, wenn sich, wie die Wägung ergiebt, schliesslich so viel Metall ausgeschieden hat, als nach Maassgabe der übrigen Analysen überhaupt erwartet werden kann, selbst wenn man auf die freilich nicht bestimmten Quantitäten mitabgeschiedenen Eisens und Kupfers Rücksicht genommen hat. Wie die genauere Untersuchung der zu verschiedenen Zeiten während der Elektrolyse erfolgten metallischen Niederschläge ergeben hat, scheint die Ausscheidung der einzelnen Bestandtheile der Erzlösung sehr ungleichmässig schnell vor sich zu gehen; sie folgen sich vielmehr, wahrscheinlich entsprechend ihrer relativen Gewichtsmenge im Erz, der Reihe nach, so zwar, dass die ersten am Pol abgeschiedenen Antheile etwa 70—80 pCt. der ganzen Quantität an edlen Metallen reines Platin bilden, dem aber dennoch Kupfer und Eisen beigemengt sind; denn löst man die vom Pol abgeblätterten Metalltheile aus der ersten Periode der Operation in Königswasser und fällt mit Salmiak, so erhält man einen ausserordentlich rein gelben, hellen Niederschlag von Platinsalmiak, wie er nur aus ganz reinem Platin gewonnen werden kann; die über dem Platinsalmiak stehende klare Flüssigkeit enthält grosse Mengen von Eisen und Kupfer. Elektrolysirt man die Lösung weiter und prüft auf dieselbe Weise die nun zur Abscheidung gelangenden Metalle, so zeigt sich schon zum Theil an ihrer nur theilweisen Löslichkeit in Königswasser, als auch an der stark rothen Färbung des gelösten Theils durch Salmiak, dass in dem letzten Stadium der Elektrolyse hauptsächlich die das Platin begleitenden Metalle niedergeschlagen werden, was überdies weit langsamer geschieht, als mit den ersten, fast nur reines Platin enthaltenden Mengen. Trotz sehr langer Einwirkung des Stromes gelingt es nicht, die Lösung gänzlich zu entfärben, und in der That enthielt diese, wie auch die röthliche Färbung anzeigte, Iridium neben noch einem stark tingirenden Metalle, möglicherweise Ruthenium.

Die hier aufgezählten Erfahrungen lassen es nicht unmöglich erscheinen, vielleicht eine Trennung der Platinmetalle mit Hülfe des Stroms in ähnlicher Weise im grossen Maassstabe zur schnellen und

leichten Gewinnung von sehr reinem Platin zu bewirken, da die Beimengungen von Eisen und Kupfer zum elektrolytisch ausgeschiedenen Platin bei dem darauffolgenden Schmelzen im Kalktiegel vor dem Knallgasgebläse verschlackt werden und nicht in das edle Metall eingehen.

Da das Kupfer sich bekanntlich bei Gegenwart von viel freier Salpetersäure elektrolytisch nicht ausscheiden lässt, habe ich die Elektrolyse in salpetersaurer Lösung zu führen versucht, ohne aber wesentlich andere Resultate wie vorher zu erzielen. Zu dem Zwecke wurde eine abgemessene Quantität der Erzlösung mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, um in salpetersaure Salze zu verwandeln, und die Lösung des Abdampfrückstandes vor der Elektrolyse noch mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt. Trotzdem trat während der Einwirkung des Stromes deutlicher Chlorgeruch auf, ein Beweis, wie schwer die Chloride durch Salpetersäure zersetzt werden. Die salpetersaure Lösung ist heller gefärbt, wie eine Chloridlösung entsprechender Concentration; während der Elektrolyse verändert sie allmählig ihre Farbe, indem sich am Sauerstoffpol schwere, dunkelrothbraune Streifen herabgleiten lassen, die sich am Boden des Gefässes ablagern, so dass die Flüssigkeit bald in zwei von einander getrennte, verschiedenartige Schichten getheilt erscheint, nämlich in die untere, specifisch schwerere, dunkelrothe und die hellere obere. Mischt man beide Schichten durcheinander, so erhält man wieder die ursprünglich helle Färbung, jedoch nur im Anfang, denn mit dem weiter fortschreitenden Elektrolysiren nimmt die Lösung eine immer reinere, rothe Färbung an, und gegen das Ende des Versuchs kann eine fast vollständige Entfärbung erzielt werden. Im Uebrigen stimmten die Resultate (auch quantitativ) vollkommen mit denen der Elektrolyse in salzsaurer Lösung überein; das Gewicht des Pols, an welchem sich Chlor ausgeschieden, war constant geblieben; Kupfer und Eisen hatten sich, wie im vorigen Versuch, ebenfalls zusammen mit den Platinmetallen niedergeschlagen, welche sich übrigens in salpetersaurer Lösung fester an den Pol anzulegen scheinen, als in der Lösung der Chloride. Auch die Reihenfolge, in der die einzelnen Metalle zur Abscheidung gelangen, schien dieselbe zu sein, wie oben beschrieben; Iridium und wahrscheinlich Ruthenium bleiben am längsten in der Lösung.

Es ist im Allgemeinen bemerkenswerth, dass dieselben Erscheinungen einer besonderen Oberflächenattraction, welche Verbindungen der Platinmetalle beim Fällen derselben aus ihren Lösungen durch verschiedene Reagentien auf andere Metalle ausüben, die an und für sich oder bei Abwesenheit der Platinmetalle nicht von jenen Reagentien gefällt werden, sich in sehr ähnlicher Weise auch bei der Elektrolyse

wiederholen und dieselbe zur analytischen Bestimmung der edlen Metalle in Platinerz (wenigstens unter den angeführten Bedingungen) wenig anwendbar erscheinen lässt, aus demselben Grunde, aus welchem alle bis jetzt angewandten Methoden der Trennung unzulänglich sind,

St. Petersburg, im September 1885.

Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieur-Akademie.

---

504. H. Klinger und R. Pitschke: Ueber *m*-Dinitroazoxybenzol und *o*-Azoxytoluol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über einige aromatische Azoxy- und Azoverbindungen[1]) sahen wir uns veranlasst, die Angaben über die Einwirkung alkoholischer Laugen auf Dinitrokörper von neuem zu prüfen, ferner haben wir zum Vergleich mit *p*-Nitrotoluol nun auch *o*-Nitrotoluol mit methylalkoholischem Natron behandelt. Die bisher gewonnenen Resultate theilen wir im Folgenden kurz mit.

m-Dinitroazoxybenzol, $C_6H_4(NO_2)-N_2O-C_6H_4(NO_2)$.

Ueber die Einwirkung alkoholischen Alkalis auf Dinitrobenzol und auch Dinitrotoluol liegen Angaben von W. Michler[2]) vor, welche allerdings zu einer Wiederholung dieser Versuche nur sehr wenig einladen. Obgleich Michler sich vorgenommen hatte, auch Körper, die nicht zu den sogenannten »schönen« gehören, einer näheren Untersuchung zu würdigen und an den Diazoxybenzoësäuren diesen Vorsatz mit Erfolg ausführte, so hat er doch im vorliegenden Falle trotz langer Bemühungen die entgegenstehenden Schwierigkeiten nicht überwinden können. Die Producte waren schwarz, amorph, von wechselnder Zusammensetzung und liessen sich nicht in krystallisirte Verbindungen überführen.

Auch wir erhielten beim Behandeln von Dinitrobenzol mit äthylalkoholischer Natronlauge nur dunkel gefärbte, unlösliche, indifferente

---

[1]) Diese Berichte XV, 865; XVI, 941; XVII, 2439.

[2]) Diese Berichte VII, 420; vergl. auch VI, 746.

Substanzen und schwarze, amorphe Säuren. Ganz anders jedoch verläuft die Reaction bei Anwendung von Natriummethylalkoholat. Zwar bilden sich bei einem Ueberschusse des letzteren gleichfalls dunkelbraune, sehr schwer lösliche Verbindungen, die wohl im Wesentlichen aus Diazoxykörpern bestehen und nicht weiter untersucht worden sind; nimmt man jedoch auf 1 Theil Dinitrobenzol nur $^1/_2$—$^1/_3$ Theile Natrium, so gewinnt man in reichlicher Ausbeute und ziemlich leicht reines *m*-Dinitroazoxybenzol.

1 Theil Natrium wird in 20 Theilen Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 2—3 Theilen *m*-Dinitrobenzol in circa 15 Theilen Methylalkohol vermischt. Hierbei tritt oft eine lebhafte Reaction ein; die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend violettroth und nimmt dann sehr schnell eine dunkelbraune Farbe an. Nach 48stündigem Erhitzen am Rückflusskühler lässt man erkalten, filtrirt den bräunlichgelben Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol, dem man zweckmässig etwas Benzol oder Toluol zufügt, unter Zusatz von Thierkohle um. Auf diese Weise erhält man *m*-Dinitroazoxybenzol, $C_6H_4(NO_2)$---N_2O---$C_6H_4(NO_2)$, in strohgelben, mikroskopischen Nädelchen. Aus einer verdünnten, stark benzol- oder toluolhaltigen Lösung krystallisirt es bei langsamem Abkühlen in langen Nadeln, die denen des *m*-Dinitrobenzols gleichen.

Ber. für $C_{12}H_8N_4O_5$		Gefunden I.	II.	III.
C	49.95	50.40	50.22	49.96 pCt.
H	2.78	3.10	3.31	3.30 »
N	19.41	19.16	—	— »

m-Dinitroazoxybenzol schmilzt, ohne sich zu zersetzen, bei 141—142°; in kaltem Alkohol ist es sehr schwer löslich; etwas leichter wird es von Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht von Benzol und Toluol aufgenommen. Aus Eisessig scheidet es sich in wawellitähnlichen Aggregaten ab; von concentrirter, heisser Salpetersäure wird es, ohne Veränderung zu erleiden, gelöst und krystallisirt aus ihr beim Erkalten in kleinen, gelblichen Nadeln.

m-Dinitrooxyazobenzol, $C_6H_4(NO_2)$---N_2---$C_6H_3(NO_2)OH$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich *m*-Dinitroazoxybenzol leicht und mit rother Farbe auf. Wenn man diese Lösung einige Zeit bis gegen 140° erwärmt — so lange, bis sich der auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag in verdünnter Natronlauge vollständig löst — so wandelt sich die Azoxyverbindung in die isomere Oxyazoverbindung um. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich diese, das *m*-Dinitrooxyazobenzol, $C_6H_4(NO_2)$---N_2---$C_6H_3(NO_2)OH$, in hellgelben Flocken ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in

gelbbraunen undeutlich ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 172—173°.

Ber. für $C_{12}H_8N_4O_5$		Gefunden
C	49.95	49.96 pCt.
H	2.78	3.30 »

In verdünnten, alkalischen Flüssigkeiten löst sich dieses Phenol mit gelbrother Farbe; durch Säuren wird es in gelben Flocken abgeschieden.

Das rothe Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich. Das Silbersalz ist ein rother, krystallinischer Niederschlag; bei 100° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung

$$C_6H_4(NO_2)\text{---}N_2\text{---}C_6H_3(NO_2)OAg.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Ag	27.31	27.76	27.35	27.40 pCt.

Unter den angegebenen Bedingungen verhält sich also *m*-Dinitrobenzol gegen Natriummethylalkoholat ganz wie Nitrobenzol selbst, und das aus ihm entstehende Dinitroazoxybenzol geht auch mit derselben Leichtigkeit wie Azoxybenzol in die isomere Oxyazoverbindung über. Neben Dinitroazoxybenzol bildet sich Ameisensäure und eine gelbbraun gefärbte, amorphe Säure; diese jedoch in nur sehr geringer Menge.

Durch relativ grössere Mengen des Alkoholats wird auch die zweite Nitrogruppe des Dinitrobenzols reducirt; die hierbei wahrscheinlich entstehenden Polyazoxybenzole sind nicht weiter untersucht worden.

o-Azoxytoluol, $C_6H_4(CH_3)\text{---}N_2O\text{---}C_6H_4CH_3$.

Nachdem der Eine von uns gezeigt hatte[1]), dass bei der Reduction von *p*-Nitrotoluol mit methylalkoholischem Natron nicht *p*-Azoxytoluol, sondern eine complicirtere Azoxyverbindung,

$$C_{14}H_{12}\begin{cases} N_2O\text{---}C_7H_7 \\ N_2O\text{---}C_7H_7 \end{cases},$$

entsteht, war es von Interesse, das Verhalten auch der anderen beiden Nitrotoluole gegen das nämliche Reagens kennen zu lernen. Vorläufig haben wir diesen Versuch mit dem leichter zugänglichen *o*-Nitrotoluol ausgeführt, und zwar kam anfangs ein von Kahlbaum bezogenes, durch oft wiederholtes Fractioniren gereinigtes Präparat zur Verwendung; später haben wir auch *o*-Nitrotoluol verarbeitet, welches einer ersten Einwirkung von Natriummethylalkoholat entgangen war und bei 222—223° siedete.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 941.

Die Reaction verläuft bei dem *o*-Nitrotoluol bei weitem nicht so glatt wie bei der Paraverbindung und dem Nitrobenzol, vorwiegend aber in gleichem Sinne wie bei Letzterem. Ueber das dabei entstehende *o*-Azoxytoluol liegen bis jetzt nur so mangelhafte Angaben vor, dass wir es wohl als einen noch unbekannten Körper betrachten durften[1]). Die nachstehende Vorschrift zu seiner Darstellung hat sich aus einer ganzen Reihe von Versuchen ergeben; wendet man eine relativ geringere Menge von Natrium an, so bleibt selbst bei längerem Erhitzen ein grosser Theil des *o*-Nitrotoluols unangegriffen, während im entgegengesetzten Falle die Umsetzung sich mit solcher Heftigkeit vollzieht, dass ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kühler geschleudert wird; auch entstehen alsdann sehr viele harzige Producte.

5 Theile Natrium werden in 50 Volumtheilen Methylalkohol gelöst; zu dieser Lösung giebt man in 3—4 Portionen 10 Theile *o*-Nitrotoluol und erhitzt die Mischung, nachdem die anfangs eintretende Reaction vorüber ist, 3—4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Dann destillirt man zuerst den Methylalkohol, und hierauf, im Dampfstrom, das unzersetzte *o*-Nitrotoluol mitsammt dem *o*-Toluidin, welches sich bei der Umsetzung gebildet hat, ab. Die rückbleibende, tiefbraun gefärbte Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten: aus einer wässerigen, alkalischen, in welcher Ameisensäure und in nicht unerheblichen Mengen eine braungelbe Azoxy- oder Azosäure enthalten sind, und aus einer öligen, dickflüssigen; diese letztere schüttelt man mehrmals mit warmem Petroläther aus, welcher dann beim Verdunsten das Azoxytoluol schon ziemlich rein hinterlässt. Durch Abpressen aut unglacirtem Porzellan und Umkrystallisiren aus Petroläther lässt es sich leicht in völlig reinem Zustande gewinnen.

o-Azoxytoluol krystallisirt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel in gelblichen, wohl ausgebildeten Tafeln; aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen; aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in gelben, ziemlich grossen, compacten, glanzlosen Nadeln. Es schmilzt unzersetzt bei 59—60°; bei starkem Erhitzen verpufft und verkohlt es ähnlich wie Azoxybenzol.

Ber. für C_7H_7---N_2O---C_7H_7		Gefunden
C	74.25	74.14 pCt.
H	6.26	6.76 »
N	12.42	12.47 »

[1]) Petriew, diese Berichte IV, 934 (Corresp.); VI, 557 (Corresp.); Zeitschrift f. Chem. 1870, 30, 265, 266; Angaben über Schmelzpunkt u. s. w. sind auch in dem Handbuch von Beilstein, von dem man doch eine Berücksichtigung gerade russischer Quellen voraussetzen darf, nicht enthalten.

Ueber die aus Petroläther erhaltenen Krystalle war Hr. Dr. Hintze so freundlich, uns das Folgende mitzutheilen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch; die kleinen, gelblichen »Krystalle sind stets gestreckt nach der Klinodiagonale, meist »tafelförmig nach der Basis, seltener nach dem Klinopinakoïd; sie »sind begrenzt von c = (001) 0P, b = (010) ∞P∞, p = (110) ∞P. »Normalenwinkel: b : p = 010 : 110 = 51° 55′; p : p = 110 : 1$\bar{1}$0 »= 76° 10′; c : p = 001 : 110 = 73° 19′; daraus ergiebt sich das Ver»hältniss von

$$a : b = 0.84158 : 1$$

und die Axenschiefe $\beta = 68^0 37'$.

»Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrie»ebene, mit der Verticale etwa 19° nach hinten bildend. Doppel»brechung mässig stark und positiv.«

Bei der Destillation mit Eisenpulver verhält sich *o*-Azoxytoluol ganz ähnlich wie Azoxybenzol; der Hauptmenge nach geht es in *o*-Azotoluol (Schmp. 54—55°) über, während nur ein geringer Theil zu *o*-Toluidin verwandelt wird.

In völlig eigenthümlicher Weise hingegen wirkt concentrirte Schwefelsäure auf *o*-Azoxytoluol ein. Um es in die Oxyazoverbindung zu verwandeln, lösten wir von ihm 1 Theil in 10 Volumtheilen concentrirter Säure und erhitzten dann einige Zeit auf 100—120°. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten, rothbraunen Flüssigkeit schied sich ein flockiger, graubrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt, gewaschen, an der Luft getrocknet und nun mit Aether behandelt wurde. Hierbei bleibt ein Gemenge dunkelgefärbter Säuren ungelöst, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen lassen; in dem Aether dagegen findet sich *o*-Azotoluol, welches durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in den bekannten, prachtvollen, rubinrothen Prismen gewonnen werden kann.

Das *o*-Azotoluol entsteht bei dieser Reaction keineswegs als Nebenproduct, denn aus 5 g Azoxytoluol haben wir einmal 2.4, ein anderesmal 2.2 g von ihm erhalten.

Wenn wir nun zwar die Säuren[1]), welche amorph sind und sich nur schwierig reinigen lassen, noch nicht untersucht haben, so ist doch schon jetzt ersichtlich, in welcher Weise der grösste Theil der Azoxyverbindung sich in diesem Falle zersetzt hat.

Wie der Sauerstoff des Nitrobenzols und Nitrotoluols die Methylgruppe des Natriummethylats und, beim *p*-Nitrotoluol, auch einen Theil des Wasserstoffs der aromatischen Verbindung oxydirt, so scheint

[1]) Diese Substanzen werden aus ihren alkalischen Lösungen durch Kohlensäure nicht abgeschieden und bestehen daher schwerlich aus Oxyazokörpern.

hier der Sauerstoff des Azoxytoluols eine von dessen Methylgruppen in die Carboxylgruppe zu verwandeln. Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, als ob in erster Linie das Azoxytoluol sich in Azotoluol und Sauerstoff spalte und dieser alsdann einen Theil des Azotoluols zu Tolylazobenzoësäure oxydire; in Wirklichkeit natürlich werden diese Oxydationen und Reductionen, ohne dass Sauerstoff frei wird, gleichzeitig verlaufen:

I. $3\,C_7H_7 - N_2O - C_7H_7 = 3\,C_7H_7 - N_2 - C_7H_7 + 3\,O.$

II. $C_7H_7 - N_2 - C_7H_7 + 3\,O = C_7H_7 - N_2 - C_6H_4CO_2H + H_2O.$

Aus 5 g Azoxytoluol würden hiernach 3.1 g Azotoluol entstehen, was thatsächlich, wie wir oben gezeigt haben, beinahe der Fall ist. Das Auftreten verschiedener Säuren darf nicht Wunder nehmen, insofern auch die zweite Methylgruppe des Azotoluols oxydirt werden kann und die Bildung von Azoxysäuren nicht ausgeschlossen erscheint.

Sollte sich diese Auffassung bestätigen, so würde es nahe liegen, die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol als einen ähnlichen Oxydationsvorgang, als eine »Hydroxylirung durch directe Oxydation«, zu betrachten.

---

505. Fr. Heusler und H. Klinger: Ueber Selenide aus den Anden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mineraliensammlung des hiesigen chemischen Instituts erhielt vor einiger Zeit durch die Firma Dr. A. Krantz in Bonn eine Originalprobe jener Selenide aus den Anden, deren Beschreibung und Analysen Pisani 1879 veröffentlicht hat[1]). Nach des Letzteren Angaben waren diese Erze 1878 in Paris durch Peru ausgestellt; sie bildeten zusammen mit Malachit, Azurit und Chrysocoll dünne plattenförmige Massen, offenbar kleine Gänge; ihrer Zusammensetzung nach näherten sie sich z. Th. dem Zorgit von Zorge und Tilkerode (29.7—48.4 Se; 30.6—62.1 Pb; 6.7—20.6 Cu; einmal 1.2 Ag; wenig

---

[1]) Compt. rend. 88, 391; Jahrb. Min. 1880, 1, Ref. 15; Zeitschr. f. Kryst. 4, 403; J.-B. f. Chem. 1879, 1182.

Fe und Co), z. Th. schienen sie einer besonderen Species der Formel $(CuPb)_3Se_2$ anzugehören.

Die oben erwähnte Probe entsprach im Aeussern der Pisanischen Beschreibung: eine dünne Platte mit blaugrüner, krystallinischer Substanz mehr oder minder überzogen; der metallisch glänzende Bruch zeigte, dass das Mineral keineswegs homogen war, sondern aus dünnen Schichten vorwiegend zweier Verbindungen bestand: einer stark silberglänzenden, hellen und einer dunkleren, bleifarbigen; diese Schichten waren jedoch so schmal oder so wenig scharf gegeneinander abgegrenzt, dass an eine Sonderung der zwei Substanzen von einander nicht zu denken war. Das Material sollte zu Uebungsanalysen dienen und kam, vom blaugrünen Ueberzuge — wesentlich kohlensaurem und selenigsaurem Kupfer — möglichst befreit, in dünnen, senkrecht zu den Schichten abgesprengten Stücken zur Verwendung.

Die ersten Analysen ergaben nun das höchst überraschende Resultat, dass neben Selen, Kupfer, Blei, wenig Wismuth, Eisen und Kobalt sich auch 32 — 33 pCt. Silber in dem Erze vorfanden.

Wir vermutheten anfangs, es handele sich hier um einen Irrthum von Seiten des Mineraliencomptoirs; da wir jedoch von diesem die bestimmte Versicherung erhielten, es habe das betreffende Material als Selenbleikupfer direct von Pisani bezogen, und da unseres Wissens über einen so stark silberhaltigen Zorgit noch nicht berichtet worden ist, so entschlossen wir uns zu einer näheren analytischen Untersuchung dieses Minerals; der Firma Dr. A. Krantz sind wir zu grossem Danke dafür verpflichtet, dass sie zu diesem Zwecke ihren ganzen Vorrath dieses sogenannten Zorgits bereitwilligst zu unserer Verfügung stellte.

Schon das Aeussere auch dieses Materials[1]) zeigte indessen sofort: eine völlige Isolirung der Verbindungen, aus denen es bestand, würde sich kaum ermöglichen lassen. Die zum Theil 0.5 kg schweren Stücke waren sehr stark und sehr tiefgehend verwittert und völlig mit blauen oder blaugrünen Adern und Einschlüssen durchsetzt. Doch machten sich auch hier als das Wesentliche die schon erwähnten zwei Selenide bemerkbar; das silberglänzende oft in so feiner Vertheilung, dass auf den ersten Blick das Mineral wie mit Quecksilberkügelchen imprägnirt erschien. Ausser den genannten fanden sich auch messing- und kupferglänzende Verbindungen; allerdings nur in sehr untergeordneter Menge.

Wir haben uns auf die Analyse der möglichst isolirten helleren und dunkleren Verbindung beschränkt.

Anfangs schlossen wir — wie Pisani — die beiden Mineralien im Chlorstrom auf, zogen jedoch bald aus folgenden Gründen vor, die

[1]) Durch das Compt. minéral. et géolog. von F. Pisani als: »Zorgite, Selenure de plomb et de cuivre; Loc.: Cordillières des Andes« bezeichnet.

feingepulverten Erze mit Soda und Salpeter zu verschmelzen. Nicht nur nimmt die Aufschliessung nach jener Methode ziemlich lange Zeit in Anspruch; mit dem Selenchlorid verflüchtigt sich auch sehr leicht etwas Chlorblei, und wenn man die Dimensionen der Röhre nicht sehr gross gewählt hat, so wird bei der ersten heftigen Reaction ein Theil selbst der anderen Chloride in die Vorlagen mitgerissen; überdies findet sich in diesen keineswegs immer alles Selen als Selensäure vor; mehrmals haben wir in ihnen neben Selensäure auch selenige Säure nachweisen können.

Dem gegenüber vollzieht sich das Verschmelzen mit Sodasalpeter sehr leicht und vollständig und ohne Verlust an Selen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und Lösung sowohl, wie Rückstand werden dann zur Abscheidung von Kieselsäure mit Salpetersäure zur Trockne gebracht. Die weitere Verarbeitung geschieht nach den üblichen Methoden.

Bei der Untersuchung heller Proben erhielten wir folgende Zahlen:

I.	0.8546 g Subst., lufttrocken, gaben	0.2192 g AgCl	= 19.30 pCt.	Ag
	0.9010 g » » »	0.2302 g AgCl	= 19.23 »	Ag
	1.1308 g » » »	0.2894 g AgCl	= 19.26 »	Ag
		0.5915 g $PbSO_4$	= 35.72 »	Pb
		0.3135 g SeO_4Ba	= 32.77 »	Se
	1.5044 g » » »	0.3793 g AgCl	= 19.00 »	Ag
		0.7857 g $PbSO_4$	= 35.69 »	Pb
		0.2345 g Cu_2S	= 12.43 »	Cu
II.	2.6680 g » » »	0.7336 g Ag	= 27.49 »	Ag
		0.6680 g $PbSO_4$	= 17.10 »	Pb
		0.8320 g Cu_2S	= 25.40 »	Cu
		0.0101 g Co	= 0.39 »	Co
		2.7940 g SeO_4Ba	= 29.54 »	Se.

	I.					II.
Ag	19.26	19.00	19.30	19.23	19.20[1])	27.49 pCt.
Pb	35.72	35.69	—	—	35.70	17.10 »
Cu	—	12.43	—	—	12.43	25.40 »
Co	Spuren	—	—	—	—	0.39 »
Se	32.77	—	—	—	32.77	29.54 »
					100.09	99.92 pCt.

Bei dem anfangs beschriebenen Zustande des untersuchten Materials darf es nicht Wunder nehmen, wenn diese Zahlen irgend welchen einfacheren Formeln nicht genau entsprechen; dagegen hatten wir nicht erwartet, dass die sich äusserlich völlig gleichenden Partieen ver-

[1]) Im Mittel.

schiedener Stücke solche Differenz in der Zusammensetzung zeigen würden wie I und II. Hiernach scheint auch das vorliegende Selenid — wie die meisten anderen — entweder aus einer isomorphen Mischung — in diesem Falle von Selenblei, Selensilber und Selenkupfer — oder aus einem krystallinischen, sehr heterogenen Gemenge der genannten Verbindungen zu bestehen.

Versucht man trotzdem, Formeln für die analysirten Proben aufzustellen, so gelangt man zu folgenden Resultaten. Die für I erhaltenen Zahlen entsprechen für die vorliegenden Verhältnisse recht gut der Formel:

$$(AgCuPb)_2Se_5 = Ag_2Se, \quad 2\,PbSe, \quad 2\,CuSe\ ^{1)}$$

während diejenigen für II ziemlich in der Mitte zwischen den von den Formeln:

$$(Ag_3PbCu_4)Se_4CuSe = Ag_2Se, \quad (PbAg)Se, \quad CuSe, \quad 2\,Cu_2Se$$

und

$$(Ag_3PbCu_4)Se_4 = Ag_2Se, \quad (PbAg)Se, \quad 2\,Cu_2Se$$

geforderten Werthen liegen.

	Ber. für $(AgCuPb)_2Se_5$	Gef. für I.	Ber. für $(Ag_3PbCu_4)Se_4CuSe$	Gef. für II.	Ber. für $(Ag_3PbCu_4)Se_4$
Ag	18.74	19.20	26.05	27.49	29.43 pCt.
Pb	35.93	35.70	16.65	17.10	18.80 »
Cu	11.00	12.43	25.48	25.40	23.08 »
Se	34.33	32.77	31.81	29.54	28.74 »

Weniger grosse Differenzen in der Zusammensetzung zeigten zwei verschiedene Proben des dunkleren bleifarbigen Erzes, welches sich von dem helleren dadurch unterscheidet, dass es nur sehr wenig Blei und ausserdem auch etwas Wismuth enthält: bei den quantitativen Bestimmungen haben wir nur auf die Hauptbestandtheile, Silber, Kupfer und Selen, Rücksicht genommen; die unten für Blei, Wismuth und Kobalt angeführten Zahlen ergaben sich also aus der Differenz. Für die Analysen von IV sind wir Herrn H. Wittkopp zu grossem Danke verpflichtet.

III. 1.1212 g Subst., lufttrocken, lieferten 0.1995 g $AgCl$ = 15.81 pCt. Ag
0.4320 g Cu_2S = 36.30 » Cu
1.5572 g SeO_4Ba = 46.25 » Se
0.9442 g » » » 0.2000 g $AgCl$ = 15.93 » Ag
0.4259 g Cu_2S = 36.00 » Cu

[1]) Weniger gut für $(AgCuPb)_2S_4$: Ag = 20.12, Pb = 38.58, Cu = 11.81, Se = 29.48 pCt.

IV. 0.8138 g Subst., lufttrocken, lieferten	0.2077 g AgCl	= 19.22	pCt.	Ag
	0.3611 g CuO	= 35.41	»	Cu
	1.1981 g SeO_4Ba	= 41.58	»	Se
1.0814 g » » »	0.2753 g AgCl	= 19.16	»	Ag
	0.4846 g CuO	= 35.77	»	Cu
	1.5942 g SeO_4Ba	= 41.62	»	Se.

	III.		IV.	
Ag	15.81	15.93	19.22	19.16 pCt.
Cu	36.30	36.00	35.41	35.77 »
Se	46.25	—	41.58	41.62 »
Bi, Pb, Co	1.64	—	3.79	3.45 »

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, bestehen die dunkleren Theile des untersuchten Minerals im Wesentlichen aus Selenkupfersilber, dem etwas Selenblei und sehr wenig Selenwismuth und Selenkobalt beigemengt sind. Bringt man nun für III 2.3, für IV 4.98 pCt. Selenblei in Abzug, so ergiebt sich, dass in der ersteren Probe das Selenkupfersilber sehr annähernd nach der Formel:

$$Ag_3Cu_{11}Se_{12} = Ag_2Se, (AgCu)Se, 10\,CuSe$$

zusammengesetzt ist, während dasjenige der Probe IV ungefähr der nachstehenden entspricht:

$$Ag_2Cu_6Se_6 = Ag_2Se, Cu_2Se, 4\,CuSe;$$

in beiden Proben ist jedoch etwas mehr Kupferselenür (ca. 2.5 pCt.) enthalten, als diese Formeln angeben.

	III.	Ber. für $Ag_3Cu_{11}Se_{12}$	IV.	Ber. für $Ag_2Cu_6Se_6$
Ag	16.18	16.44	20.20	20.17 pCt.
Cu	37.15	35.38	37.46	35.31 »
Se	46.67	48.18	42.34	44.32 »

Obgleich diese Resultate von denen Pisani's völlig abweichen, so wird doch dadurch keineswegs ausgeschlossen, dass es sich in beiden Fällen um Selenide desselben Fundortes handele; leider sind wir über diesen letzteren nur auf Vermuthungen angewiesen. Sehr wahrscheinlich sind diese Erze nicht peruanischen — wie Pisani angiebt —, sondern argentinischen Ursprungs; denn es ist gewiss auffällig, dass weder A. Raimondi [1]) in dem Catalog der von ihm besorgten Ausstellung peruanischer Mineralien, noch G. vom Rath [2]) in seiner Besprechung dieser Ausstellung Selenide erwähnen; wohl aber macht Letzterer auf die gleichfalls in Paris ausgestellten Selenide der argentinischen Provinz Mendoza ganz besonders aufmerksam [3]). Hiernach

---

[1]) A. Raimondi, Minéraux du Pérou, traduit de l'esp. par J.-B. H. Martinet, Paris 1878; vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 6, 627.

[2]) G. vom Rath, Naturwissenschaftliche Studien, Bonn 1879, p. 359—379.

[3]) ibidem, p. 382.

erscheint es uns sehr wohl möglich, dass durch eine Verwechselung oder ein Missverständniss Pisani und durch diesen wir in den Besitz von Proben jener selenreichsten Grube von Cacheuta gekommen sind, deren Erliegen G. vom Rath als einen vielleicht für alle Zukunft unersetzbaren wissenschaftlichen Verlust beklagt [1]).

---

506. A. Töhl: Ueber das Orthoxylidin und das Orthoxylenol von der Stellung 1, 2, 3.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine frühere Untersuchung des symmetrischen *m*-Xylidins und des entsprechenden Xylenols [2]) habe ich jetzt auch das letzte Xylidin und das letzte Xylenol dargestellt, welche bisher noch nicht bekannt waren, nämlich die betreffenden Derivate des Orthoxylols von der Stellung 1, 2, 3.

Für die Gewinnung des Xylidins ging ich aus von dem festen Dibromorthoxylol $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{Br} . \overset{5}{Br}$ [3]), stellte dessen Mononitroderivat dar, reducirte dieses zu dem Dibromxylidin und entbromte das letztere durch Natriumamalgam.

Das Mononitrodibromorthoxylol, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{4}{Br} . \overset{5}{Br}$, entsteht beim Eintragen des gepulverten Dibromorthoxylols in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln, die bei 141° schmelzen.

Das Dinitrodibromorthoxylol, $C_6 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{4}{Br} . \overset{5}{Br} . \overset{6}{N}O_2$, welches sich in geringer Menge neben der vorigen Verbin-

[1]) Offenbar sehr unreine Selenide von Cacheuta sind von Domeyko analysirt worden: in ihrer Zusammensetzung weichen sie stark von den unserigen ab; einige sind silberreich, andere silberfrei, wodurch sich auch die Differenzen zwischen Pisani's und unseren Angaben erklären würden; vergl. Compt. rend. 63, 1064; ferner: Bull. soc. chim. [2] VII, 408; Journ. pract. Chem. 100, 506; J.-B. f. Chem. 1866, 919.

[2]) Diese Berichte XVIII, 359.

[3]) Diese Berichte XVII, 2372.

dung bildet, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich. Aus siedendem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Nädelchen aus, die bei ungefähr 250° schmelzen.

Das *Dibromorthoxylidin*, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{4}{Br} . \overset{5}{Br}$, wurde aus dem Mononitroderivat durch Erhitzen mit Eisen und Essigsäure gewonnen und durch Destillation im Wasserdampfstrom abgeschieden. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schönen, farblosen Nadeln. Schmp. 103°. Es bildet mit Säuren keine Salze.

Schon bei der Einwirkung von Eisen und Essigsäure wird dem Dibromorthoxylidin allmählich etwas Brom entzogen, und wenn man Zinn und Salzsäure sehr anhaltend auf das Nitrodibromorthoxylol wirken lässt, so erhält man ein bromarmes, indess niemals bromfreies, flüssiges Gemenge der Reductionsproducte. Die vollständige Entbromung des Dibromxylidins gelang durch Anwendung von Natriumamalgam, welches übrigens ebenfalls sehr lange auf die schwach erwärmte Lösung des Dibromxylidins in wässrigem Weingeist einwirken musste.

Das *Orthoxylidin*, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{N}H_2$, ist ein farbloses, an der Luft allmählich sich bräunendes Oel, welches bei 221—222° siedet und selbst bei —15° nicht fest wird.

Sein *salzsaures Salz*, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . HCl + H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern. Durch Salzsäure wird es aus seiner concentrirten Lösung ausgeschieden. Es sublimirt leicht zu einer voluminösen Masse.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt in wasserfreien, leicht löslichen, langen Nadeln.

Das *schwefelsaure Salz*, $(C_6H_3[CH_3]_2NH_2)_2SO_4H_2$, ist etwas schwerer löslich und bildet grosse, blättrige Krystalle.

Das *Acetxylid*, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{N}H . C_2H_3O$, durch Kochen des Xylidins mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in langen, feinen Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Das aus dem Xylidin auf dem gewöhnlichen Wege gewonnene *Orthoxylenol*, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{O}H$, krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in sehr langen, feinen Nadeln. Schmp. 75°. Siedep. 218° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Mit Eisenchlorid giebt es in wässriger Lösung eine blaue Färbung.

Seine *Natriumverbindung* ist in kalter, concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich.

Das *Tribromderivat*, $C_6 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{O}H . \overset{4}{Br} . \overset{5}{Br} . \overset{6}{Br}$, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 184° schmelzen.

507. Eug. Bamberger und A. Calman: Ueber gemischte Azoverbindungen (II).

[Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss einer Abhandlung[1]), welche der Eine von uns vor etwa Jahresfrist unter demselben Titel veröffentlicht hat, war bemerkt worden, dass die Natriumverbindung des von Baeyer entdeckten Benzoylessigäthers in genau derselben Weise wie diejenige des Acetessigäthers gegen nitrirte Diazoverbindungen unter Bildung gemischter Azokörper reagire. Der Vollständigkeit halber haben wir auch das Verhalten des Natriumbenzoylessigäthers gegen (nicht nitrirtes) Diazobenzolsalz in den Kreis der Untersuchung gezogen und die oben angedeutete Analogie in allen Punkten bestätigt gefunden. Unter Hinweis auf die Details der ersten Abhandlung begnügen wir uns mit einer kurzen Beschreibung der erhaltenen Resultate.

Phenylazoacetophenon $C_6H_5 - N_2 - CH_2 - CO - C_6H_5$

und Phenylazobenzoylessigsäure $C_6H_5 - N_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CO - C_6H_5$

Versetzt man eine wässerige, neutrale Lösung von Diazobenzolchlorid langsam und unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und Kochsalz mit einer wässrigen Lösung von Benzoylessigäther in der äquivalenten Menge Natronlauge, so scheidet sich rothbraunes, fadenziehendes Harz aus, welches auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wird. Es besteht aus einem Gemenge[2]) von

Phenylazoacetophenon $C_6H_5 - N_2 - CH_2 - CO - C_6H_5$

und Phenylazobenzoylessigäther $C_6H_5 - N_2 - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CO - C_6H_5$

welches durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali — wobei der früher erwähnte isonitrilartige Geruch bemerkbar wird — und nachheriges Ausfällen mit Wasser leicht zerlegt werden kann; das Keton scheidet sich — häufig erst nach einigem Stehen — in gelben Flocken

[1]) Bamberger, diese Berichte XVII, 2415. Von den am Ende meiner ersten Abhandlung angedeuteten Versuchen habe ich in Folge eines Uebereinkommens mit Hrn. v. Richter Abstand genommen.

[2]) Niedrige Temperatur und Neutralität der Lösungen scheint bei diesen Reactionen die Entstehung des Aethers zu begünstigen.

ab, während die durch Verseifung des Aethers entstandene Säure aus dem Filtrat durch Zusatz einer Mineralsäure isolirt werden kann; um sie von mitgerissenem Keton zu befreien, genügt einmaliges Lösen in verdünntem, kaltem Ammoniak und Wiederausfällen mit Schwefelsäure.

Phenylazoacetophenon krystallisirt in feinen, durcheinandergewachsenen, goldgelben Nadeln, welche bei 128.5° schmelzen; in heissem Alkohol und Eisessig ist es leicht, in kaltem wesentlich schwieriger löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5 - N_2 - CH_2 - CO - C_6H_5$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
C	75.00	74.78	74.89	—	pCt.
H	5.36	5.28	5.62	—	»
N	12.50	—	—	12.25	»

Phenylazobenzoylessigsäure krystallisirt aus Essigsäure und verdünntem Alkohol bei langsamem Erkalten in langen, citronengelben Nadeln, welche bei 141° schmelzen. In Aether, Alkohol und Eisessig ist sie in der Kälte ziemlich, in der Hitze sehr leicht löslich. Die Analyse führte zur Formel

$$C_6H_5 - N_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CO - C_6H_5$$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C	67.16	66.42	67.09	—	pCt.
H	4.48	4.72	4.52	—	»
N	10.45	—	—	10.60	»

Kocht man die Säure einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, so bemerkt man, dass sich die Lösung allmählich trübt und schliesslich eine scharlachrothe Färbung annimmt unter gleichzeitiger Ausscheidung feiner Krystallblättchen; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol verwandeln sich dieselben in goldgelbe Nadeln, welche sich durch Schmelzpunkt, Farbe, Krystallhabitus und Unlöslichkeit in Alkalien identisch mit dem oben beschriebenen Phenylazoacetophenon zeigten.

Diese Bildung des Ketons aus der Säure durch Austritt von Kohlensäure entspricht den Beobachtungen, welche sowohl v. Richter und Münzer[1]) als Bamberger[2]) bei den Azoderivaten des Acetessigäthers gemacht haben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1926.

[2]) Diese Berichte XVII, 2415.

o-Nitrophenylazoacetophenon, $C_6H_4 \lt \begin{matrix} NO_2 \\ N_2-CH_2-CO-C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$

und *o*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure,

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} NO_2 & & & (1) \\ N_2-CH-CO-C_6H_5 & & & (2) \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{matrix}$$

Die Darstellung dieser Körper aus Natriumbenzoylessigäther und *o*-Nitrodiazobenzolchlorid geschieht nach der in der ersten Abhandlung S. 2418 gegebenen Vorschrift; die Reactionserscheinungen stimmen mit den dort angegebenen fast genau überein. Beim Erwärmen des Gemenges von Keton und Aether mit alkoholischem Kali zum Zweck der Trennung scheidet sich das Kaliumsalz der *o*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure zum Theil in glänzenden, gelben Blättchen, zum Theil als goldbronzefarbiger Spiegel an den Gefässwandungen ab.

o-Nitrophenylazoacetophenon stellt goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° dar und ist in den gebräuchlichen Agentien ziemlich leicht löslich. Seine Formel ist

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} NO_2 \\ N_2-CH_2-CO-C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$$

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_3$		Gefunden
C	62.45	62.50 pCt.
H	4.09	4.17 »
N	15.61	15.89 »

o-Nitrophenylazobenzoylessigsäure ist in heissem Eisessig leicht, in kaltem, sowie in Alkohol und Aether schwer löslich und bildet schwefelgelbe, seideglänzende, durcheinandergewachsene Nadeln, welche bei langsamer Ausscheidung mehr als Centimeterlänge erreichen und bei 177° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} NO_2 & & & (1) \\ N_2-CH-CO-C_6H_5 & & & (2) \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{matrix}$$

Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_5$		Gefunden
C	57.51	57.57 pCt.
H	3.51	3.77 »
N	13.42	13.46 »

Längere Zeit auf die Schmelzpunkttemperatur erhitzt, entwickelt sie Kohlensäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher, durch Extraction mit Sodalösung von unangegriffener Säure befreit, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer als *o*-Nitrophenylazoacetophenon vom Schmp. 140—141° zu erkennen ist.

Der Nachweis der Ketongruppe in der Säure ist leicht zu führen; man braucht die neutrale Ammonsalzlösung nur mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zu versetzen, damit sich die *o*-Nitrophenylazoisonitrosobenzoylessigsäure abscheidet, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein erhalten wird. Sie krystallisirt in orangegelben Nadeln vom Schmp. 142° und besitzt die Formel

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ N_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - C(NOH) - C_6H_5 \end{array} \right. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ \end{array}$$

Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_5$		Gefunden
N	17.07	16.93 pCt.

m-Nitrotolyl-*p*-azobenzoylessigsäure,

$$C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \\ N_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CO - C_6H_5 \end{array} \right. \begin{array}{l} (1) \\ (3) \\ (4) \\ \end{array}$$

wurde aus *m*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 114°) und Natriumbenzoylessigäther in der früher beschriebenen Weise bereitet. Sie krystallisirt in seideglänzenden, goldgelben Nadeln vom Schmp. 194°, welche in Eisessig und Alkohol in der Kälte sehr wenig, in der Siedehitze etwas leichter löslich sind. Die Analyse ergab zu obiger Formel stimmende Werthe.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_5$		Gefunden
C	58.72	58.43 pCt.
H	3.98	4.36 »
N	12.84	13.21 »

Das *m*-Nitrotolyl-*p*-azoacetophenon,

$$C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \\ N_2 - CH_2 - CO - C_6H_5 \end{array} \right. \begin{array}{l} (1) \\ (3) \\ (4) \end{array}$$

krystallisirt in citronengelben, glänzenden Nadeln, deren Schmp. 168° wir mit Vorbehalt geben, da die Stickstoffbestimmung ein Deficit von einem Procent ergab; leider reichte die Substanzmenge zu weiterer Reinigung nicht aus.

Die Ketongruppe wird leicht erkannt bei der Einwirkung salzsauren Hydroxylamins, welches — mit der äquivalenten Menge Soda versetzt — in alkoholischer Lösung die Bildung eines in rothgelben

Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Ketoxims vom Schmp. 174° bewirkt, dem einer Stickstoffbestimmung zu Folge die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NO_2 & (3)\\ N_2-CH_2-C(NOH)-C_6H_5 & (4)\end{cases}$$

zu geben ist.

	Ber. f. $C_{15}H_{14}N_4O_3$	Gefunden
N	18.79	19.01 pCt.

508. F. Mylius: Ueber die Beziehung des α- zum β-Hydrojuglon.

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ergänzung zu meiner in diesen Berichten XVII, 2411 gegebenen vorläufigen Notiz möchte ich mir erlauben, über Darstellung und Eigenschaften der im Wallnussbaum enthaltenen Phenole, des α- und β-Hydrojuglons, Nachstehendes kurz zu berichten[1]).

Nachdem es geeignete Versuche für mich unzweifelhaft gemacht hatten, dass die grünen Wallnussschalen das Juglon als Hydrojuglon enthalten, wurde die Darstellung desselben folgendermaassen vorgenommen:

Die unreifen Nüsse wurden geschält und die Schalen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, dem eine geringe Menge Zinnchlorür zugefügt war; letzteres hat den Zweck, der Oxydation durch die Luft entgegen zu wirken. Der dadurch erhaltene, fast farblose Nussschalenauszug wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher das Hydrojuglon aufnahm und es nach dem Abdestilliren im rohen Zustande als ein braunes Oel hinterliess; auf flachen Schalen erstarrt dasselbe vollkommen. Die krystallische Masse wird nun wiederholt mit grossen Mengen zinnchlorürhaltigem Wasser ausgekocht. Bei dieser Behandlung gehen die Phenole in Lösung, während die Verunreinigung als ein braunes Harz zurückbleibt. Ist die wässerige Lösung concentrirt, so erhält man beim Erkalten derselben eine Ausscheidung von Hydrojuglon;

[1]) Ausführlicher ist der Gegenstand behandelt in meiner Habilitationsschrift: Juglon und Hydrojuglon. Freiburg 1885.

im anderen Falle muss dasselbe der Lösung durch Aether entzogen werden. Das so gewonnene unreine Phenol spaltet sich bei der Behandlung mit Chloroform in α-Hydrojuglon, welches darin unlöslich ist, und in β-Hydrojuglon, welches sich darin löst. Aus 3 Centnern Mitte Juli gesammelter Nüsse wurden erhalten gegen 100 g der α- und gegen 20 g der β-Verbindung [1]).

Das α-Hydrojuglon,

aus Wasser krystallisirt, bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche bei 168—170° ohne wesentliche Zersetzung schmelzen (die Masse färbt sich während des Schmelzens bei Luftzutritt braun). Es löst sich in ungefähr 200 Theilen Wasser von 25°, sehr leicht in Alkohol, in Aether und in Eisessig. Es ist ganz unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und in Petroleumäther. Beim vorsichtigen Eintragen in concentrirte Schwefelsäure liefert es eine gelb gefärbte Lösung, aus welcher es durch Zusatz von Wasser wieder unverändert niedergeschlagen wird. Beim Aufbewahren an der Luft färbt sich das Hydrojuglon nach einiger Zeit oberflächlich graugrün. Seine wässerige Lösung entwickelt bei Luftzutritt sofort den Geruch nach Juglon, welches, indem es sich bildet, die Flüssigkeit schnell trübt. (Das Hydrojuglon ist leichter oxydirbar als das um ein Atom Sauerstoff ärmere α-Hydronaphtochinon, mit dem es manche Aehnlichkeit besitzt.) Uebergiesst man das Hydrojuglon in einer Wasserstoffatmosphäre mit Natronlauge, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher die Verbindung durch Säuren unverändert niedergeschlagen werden kann; an der Luft färbt sich die Lösung in Alkali augenblicklich violett, indem Juglon entsteht.

Als Mittel von fünf mit der Verbindung ausgeführten Analysen wurden erhalten 68.00 pCt. Kohlenstoff und 4.69 pCt. Wasserstoff. Die Formel eines Oxyhydronaphtochinons, $C_{10}H_8O_3$, verlangt $C = 68.18$ und $H = 4.55$ pCt.

Das Juglon, welches man durch Oxydation aus dem beschriebenen Phenol erhält, ist identisch mit demjenigen, welches von Bernthsen

---

[1]) Versucht man, die grünen Schalen der reifen Nüsse nach diesem Verfahren zu behandeln, so findet man, dass der Aether dem wässerigen, salzsauren Auszuge die Phenole nicht zu entziehen vermag; sie sind in gebundener, in Aether unlöslicher Form darin enthalten. Der Zusatz eines Oxydationsmittels bewirkt jedoch einen reichlichen Niederschlag von Juglon; wenn man dieses noch innerhalb der Flüssigkeit durch Zinnchlorür reducirt und jetzt die Ausschüttelung mit Aether vornimmt, so erhält man auch aus reifen Nussschalen sowohl α-Hydrojuglon wie β-Hydrojuglon.

Aus den Schalen von 8 Centnern reifer Nüsse erhielt ich ungefähr 150 g α-Phenol und 20—30 g β-Phenol.

aus getrockneten Nussschalen gewonnen worden ist; es geht durch Digestion mit Zinnchlorürlösung wieder in α-Hydrojuglon über.

Durch Digestion des Hydrojuglons mit Essigsäureanhydrid ist eine Acetylverbindung, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung herstellbar (vergl. weiter unten).

Das α-Hydrojuglon ist geruchlos, besitzt aber einen unerträglich brennenden Geschmack. Es ist giftig. Nach meinen Versuchen gehen Kaninchen sowohl nach der subcutanen Injection einer gesättigten Lösung, wie nach Eingabe von 0.5 g der Substanz (im letzteren Falle in 2 Stunden) zu Grunde. Dies ist in Uebereinstimmung mit der allgemeinen Annahme, dass die grünen Wallnussschalen schädlich sind, und der Thatsache, dass Ziegen nach Genuss derselben sterben.

Das β-Hydrojuglon.

Dieser Körper bildet, wie oben bemerkt wurde, einen Bestandtheil der grünen Nussschalen, und zwar sowohl der unreifen wie der reifen; er kann aber auch künstlich aus der α-Verbindung erzeugt werden. Wenn man nämlich das α-Hydrojuglon über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt (am besten in einer Wasserstoffatmosphäre), so tritt eine Umlagerung seiner Atome ein, und als Destillat erscheint das β-Hydrojuglon. Ein Theil der Substanz verkohlt bei diesem Processe.

Das β-Hydrojuglon bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol silberglänzende, dünne, sechsseitige Tafeln oder flache Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°, leicht löslich in Chloroform und in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether; es löst sich in 900—1000 Theilen Wasser von 25° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, wobei es einen aromatischen Geruch verbreitet. Sein Geschmack ist scharf brennend.

Das β-Hydrojuglon ist isomer dem α-Hydrojuglon und besitzt meinen Analysen gemäss die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$.

Theorie			Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C_{10}	120	68.18	67.95	67.62	67.37	pCt.
H_8	8	4.55	4.65	4.53	4.60	»
O_3	48	27.27	—	—	—	»
	176	100.00				

In seinem Molekül befinden sich, wie in dem des α-Hydrojuglons, drei Hydroxyle, welche durch Säureradicale ersetzt werden können.

Das Triacetyl-β-hydrojuglon, mit Hülfe von Essigsäureanhydrid erzeugt, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 129—130°, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren

und Alkalien. Die Verbindung spaltet sich durch Behandlung mit starker Schwefelsäure, sowie unter dem Einfluss von Alkalilaugen in β-Hydrojuglon und Essigsäure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3 = C_{16}H_{14}O_6$.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{16}	192	63.57	63.51	63.10	63.63	pCt.
H_{14}	14	4.64	5.11	4.73	4.64	»
O_6	96	31.79	—	—	—	»
	302	100.00				

Das Tribenzoyl-β-hydrojuglon, mit Hilfe von Benzoësäureanhydrid erzeugt, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229°, welche in den genannten Flüssigkeiten sehr schwer löslich sind; unlöslich sind sie in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen. Die Verbindung kann, wie die Acetylverbindung, unzersetzt sublimirt werden und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_5O_3(C_7H_5O)_3 = C_{31}H_{20}O_6$.

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{31}	372	76.23	76.20	76.29	pCt.
H_{20}	20	4.09	4.24	4.25	»
O_6	96	19.68	—	—	»
	488	100.00			

Es hat sich herausgestellt, dass die Säurederivate, welche man aus dem α-Hydrojuglon erhält (siehe oben), mit den soeben beschriebenen entsprechenden Derivaten des β-Hydrojuglons identisch sind. Beiden liegt nach meinen Versuchen das β-Hydrojuglon zu Grunde; mit anderen Worten: das α-Hydrojuglon liefert bei der Behandlung mit Säureanhydriden Derivate des β-Hydrojuglons.

Das β-Hydrojuglon ist kein Hydrochinon, denn ihm entspricht kein Chinon. Bromwasser erzeugt auch in den verdünntesten Lösungen einen Niederschlag, welcher, in alkoholischer Mischung bereitet, fast farblose Nadeln darstellt; es ist unzweifelhaft eine Bromverbindung; dieselbe ist aber so leicht zersetzlich, dass ich sie noch nicht zu analysiren vermocht habe.

Eisenchlorid färbt die Lösungen des β-Hydrojuglons tief roth, ohne einen Niederschlag zu bewirken; durch Kaliumchromat, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel findet in der Kälte keine Veränderung statt.

Wie das β-Hydrojuglon aus der α-Verbindung entstanden ist, kann es auch wieder darin zurückverwandelt werden. Es geschieht durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure; es ist leicht, das entstandene α-Hydrojuglon mit Hülfe von Chloroform vom unangegriffenen β-Phenol zu trennen und es an seiner Fähigkeit der Juglon-

bildung und seinen sonstigen Merkmalen zu erkennen; es zeigt sich in jeder Beziehung mit dem direct aus den Nüssen dargestellten α-Hydrojuglon identisch. Der Uebergang wird übrigens durch die Anwesenheit eines Oxydationsmittels beschleunigt, und daher kommt es, dass man auch aus dem β-Hydrojuglon das Juglon als Oxydationsproduct erhält, wenn man seine alkoholische Lösung einige Minuten lang mit saurer Eisenchloridlösung kocht.

Der so leicht sich vollziehende Uebergang der beiden Phenole in einander lässt vermuthen, dass sie auch in Betreff ihrer Structur in sehr naher gegenseitiger Beziehung stehen. Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass die Isomerie beider Verbindungen durch die verschiedenen Lagerungsverhältnisse ihrer Hydroxyle bedingt ist. Und da dem β-Hydrojuglon die Fähigkeit abgeht, bei der Oxydation ein Chinon zu bilden, so glaube ich, dass bei der Entstehung dieser Substanz aus dem α-Hydrojuglon eines derjenigen Hydroxyle gewandert ist, welche an der Chinonbildung betheiligt sind, und für welche man gegenwärtig die Parastellung annimmt. Construirt man sich für das α-Hydrojuglon die beiden Schemata, welche dem Sinne der von Bernthsen und Semper[1]) sowie von mir[2]) ausgesprochenen Ansichten am besten entsprechen, so wird man finden, dass die Verschiebung des Hydroxyls (wenn sie sich innerhalb eines Benzolkerns hält) für jedes Schema in vierfach verschiedener Weise erfolgen kann.

Die eingehende Untersuchung des β-Hydrojuglons möchte ich mir vorbehalten.

Freiburg i/B., den 28. Sept. 1885. Laborat. des Prof. Baumann.

---

509. M. Ulrich: Zur Synthese des Vanillins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vier m-Methoxymononitrobenzaldehyde.

Im Jahre 1881 liess sich die Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. unter No. 18016 vom 20. Sept. ein Verfahren zur Darstellung von m-Methoxynitrobenzaldehyd patentiren, welches drei Isomere lieferte. Tiemann dagegen behauptete (Diese Ber. XV, 2043 und 3052), nach demselben Verfahren keine Mononitroderivate, sondern zwei Dinitro-m-methoxybenzaldehyde erhalten zu haben. Dieselbe Behauptung wiederholt Schnell in diesen Ber. XVII, 1381.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 212.

[2]) Diese Berichte XVIII, 478.

Ich habe nach den Angaben des D. R.-P. No. 18016, nämlich durch Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd mit Salpetersäure 1,46 bei 0—10° dieselben Resultate erhalten, wie oben genannte Firma. Die Nitrirung vollzieht sich äusserst langsam und lässt sich so verfolgen, dass man Tropfen des Gemisches auf einem Uhrglase mit Wasser verreibt. Schnelle Krystallisation zeigt die eingetretene Nitrirung an. Das Product wird aus Benzol umkrystallisirt.

Zuerst krystallisirt als Hauptmenge der *α*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzp. 107°, in dicken, gelben Säulen. Derselbe zeigt die Indigoreaction ausnehmend schön und stark, ist also ein Orthoderivat.

Dann krystallisirt eine kleine Menge spiessiger Nadeln, die ausgelesen wurden. Sie schmelzen bei 82—83° und werden als *β*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bezeichnet. Auch dieser Aldehyd zeigt die Indigoreaction sicher und schön, ist also das zweite Orthoderivat.

Endlich krystallisiren compacte, blumenkohlähnliche Krystallgebilde mit wohlausgebildeten Säulen durchsetzt, deren Schmelzpunkt bei 97° liegt. Dieser *γ*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zeigt mit Aceton und Natronlauge nicht die Spur einer Indigoreaction, dagegen bildet sich ein Haufwerk schneeweisser Nadeln, die bei 126° schmelzen und nicht weiter untersucht worden sind.

Dieser Aldehyd war der einzige der entstandenen drei, welcher möglicherweise Vanillin liefern konnte, indessen habe ich durch Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren ein rothes Oel bekommen, welches sich schwer in heissem Wasser löste. Die Lösung scheidet beim Erkalten sehr schnell feine, röthlichweisse Nadeln aus vom Schmelzpunkt 95°, die ebenfalls nicht weiter untersucht worden sind.

Ich bezeichne *γ*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als Metaderivat, da es mir gelungen ist [1]), den vierten fehlenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, das Paraderivat, da es Vanillin liefert, darzustellen.

Als Ausgangsmaterial dient der Metanitrobenzaldehyd, welcher nach bekannten Methoden in *m*-Methoxyzimmtsäuremethyläther verwandelt wird. Dieser Aether liefert durch Nitrirung mit Salpetersäure 1,46 bei 0° ein Nitroproduct, aus welchem sich durch Krystallisation aus der 10fachen Menge Alkohol das Paraderivat isoliren lässt. Der *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäuremethyläther schiesst zuerst in derben, flachen, weissen Nadeln an, Schmelzpunkt 163°. Die erste Krystallisation beträgt 65 pCt. des angewandten Aethers.

Kocht man diesen Aether mit berechneter Menge 0,5-procentiger Kalilauge, so wird er verseift, und trägt man in die Lösung des entstandenen zimmtsauren Kalisalzes eine 1-procentige Lösung von Kaliumpermanganat ein, bis aus dem Filtrate durch Säure kein Nieder-

---

[1]) D. R.-P. No. 32914 vom 27. November 1884.

schlag mehr entsteht, so ist die Oxydation beendet und der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd theils mit dem Manganniederschlage ausgefallen, theils in Lösung. Man erwärmt auf 75°, filtrirt und lässt erkalten, ein Theil des Aldehyds krystallisirt in haarfeinen Nadeln, der andere Theil wird der Lösung durch Ausschüttelung entzogen. Er schmilzt bei 62°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w. und giebt mit Aceton und Natronlauge zunächst eine farblose Lösung, aus welcher nach einiger Zeit feine Nadeln krystallisiren. Der Schmelzpunkt dieses Condensationsproductes ist 84°.

Der Aldehyd ist also wesentlich verschieden von den drei anderen in Krystallform, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Aceton und Natronlauge. Nach dem im D. R.-P. No. 18016 der Firma Meister, Lucius & Brüning vom 20. September 1881 erwähnten Verfahren zur Ueberführung der Nitrogruppe in eine Hydroxylgruppe lässt sich der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in Vanillin verwandeln.

Hr. Dr. Pfaff lässt im hiesigen Universitätslaboratorium die Arbeit fortsetzen.

Genf, im September 1885.

510. H. Hager: Ueber einige Derivate des Diphenylaminurethans.

[Aus dem Tübinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Urethane der Benzolreihe zeigen in mannichfacher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die aromatischen Säureamide. Beide können zur Charakterisirung der Basen verwendet werden, da sie meist ein grosses Krystallisationsvermögen zeigen und sich ohne Zersetzung chloriren, bromiren und nitriren lassen, wobei der substituirende Bestandtheil in beiden Fällen dieselbe Stellung einnimmt. Dabei ist zu bemerken, dass, während die Säureamide stets einen höheren Schmelzpunkt zeigen wie die zugehörigen Basen, der Schmelzpunkt im Benzolkern substituirter Basen stets durch den Eintritt der Gruppe $COOC_2H_5$ bedeutend erniedrigt wird. Die Urethane der Benzolreihe zeichnen sich nun dadurch vor den Säureamiden entschieden aus, dass sie weit häufiger wie diese interessanten Zersetzungen unterworfen

sind, ein Umstand, der mir Veranlassung gab, diese noch weniger studirten Körper zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung zu machen.

Diphenylaminurethan.

Diesen zuerst von Merz und Weith dargestellten Körper[1]) erhält man am besten und in fast quantitativer Weise, wenn man 2 Moleküle Diphenylamin mit 1 Molekül Chlorameisensäureäther im Kolben mit Steigrohr circa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Reactionsmasse mit siedendem Benzol auszieht und vom salzsauren Diphenylamin abfiltrirt. Nachdem das Filtrat auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, presst man nach dem Erstarren den Krystallkuchen gut ab und krystallisirt aus Amylalkohol um. Das Diphenylaminurethan schmilzt bei 72° C. und siedet unzersetzt oberhalb 360° C. Beim langsamen Verdunsten einer Benzollösung erhält man es in wohlausgebildeten, anscheinend rhombischen Prismen. Hr. Professor Klein wird die Güte haben, dieselben einer krystallographischen Untersuchung unterziehen zu lassen.

Nitrirung des Diphenylaminurethans.

Trägt man das Diphenylaminurethan unter Kühlung mit Wasser in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.440 ein und giesst die Lösung in viel Wasser, so scheidet sich eine gelbbraune, halbfeste Masse ab, die aus Ortho- und Paradinitrodiphenylaminurethan besteht. Es scheint, dass mit Erniedrigung der Temperatur die Ausbeute an Orthoverbindung grösser wird. Operirt man mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.435 und kühlt mit Eiswasser, so erhält man ein braunes Oel, aus dem sich keine der beiden Nitroverbindungen abscheiden lässt. Zur Trennung der beiden Nitroverbindungen löst man das Gemisch in wenig heissem Benzol. Es scheidet sich dann beim Erkalten die Paraverbindung aus, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt. Ist von der Orthoverbindung nur sehr wenig vorhanden, so kann man gleich direct aus Alkohol umkrystallisiren.

Orthodinitrodiphenylaminurethan.

Das Orthodinitrodiphenylaminurethan lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Es bildet eine braune, syrupöse Masse, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt, leicht löslich ist in Alkohol und sich, wie es scheint, mit Benzol in jedem Verhältniss mischt. Auf Zusatz

[1]) Diese Berichte VI, 1512.

von Alkalilauge färbt sich die alkoholische Lösung tiefroth, und nach dem Erwärmen und Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich Orthodinitrodiphenylamin als rothes Pulver ab. Es wurde aus Eisessig umkrystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt identificirt.

Spaltung des Orthodinitrodiphenylurethans durch die Wärme.

Das Orthodinitrodiphenylaminurethan wurde in einer Retorte erhitzt, worauf zwischen 140 und 170° C. eine gelbgefärbte Flüssigkeit überdestillirte. Von 170 bis 200° C. gingen nur noch wenige Tropfen über, und oberhalb 200° C. erfolgte eine lebhafte Zersetzung unter Entwickelung gelber Dämpfe. Die bei 140—170° C. übergehende Flüssigkeit wurde zunächst mit Wasserdämpfen destillirt, mit denen sie überaus flüchtig ist. Da sich aber hierauf keine Reinigungsmethode gründen liess, wurde sie einer häufig wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhielt ich schliesslich eine geringe Menge einer constant bei 141—143° C. übergehenden, farblosen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei —12° C. noch nicht fest wurde und selbst nach monatelangem Stehen vollkommen farblos geblieben ist, während die höher siedenden Fractionen sich schon nach wenigen Stunden gelb färbten, ausserdem aber einen etwas brenzlichen Geruch hatten. Die bei 141—143° siedende Fraction erwies sich stickstofffrei.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgende Resultate:

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden
H	8.19	7.55 pCt.
C	78.69	78.20 »

Dieses deutet darauf hin, dass die Zersetzung vielleicht nach folgender Gleichung stattgefunden hat:

$$(C_6H_4NO_2)_2NCOOC_2H_5 = \underbrace{C_6H_3(NO_2)_2NCO}_{\text{Dinitrophenylcyanat.}} + C_8H_{10}O.$$

Leider ist es mir augenblicklich nicht möglich, den Process eingehender zu verfolgen und die Constitution dieses interessanten Körpers festzustellen. Nur wenige charakteristische Eigenschaften mögen noch mitgetheilt werden. In Wasser ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether. Das specifische Gewicht ist leichter wie das des Wassers. Bromwasser wird beim Schütteln sofort entfärbt, und so entsteht eine gelbbraune, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit. Dieselbe färbt sich beim Erhitzen dunkel und beginnt bei circa 150° unter Zersetzung zu sieden. Als Destillat erhält man ein Oel, welches sich in starker Salpetersäure mit rother Farbe löst

und ein farbloses, bei 173° C. zusammensinterndes und bei 181—182° C. schmelzendes Nitroproduct liefert.

Paradinitrodiphenylaminurethan.

Das Paradinitrodiphenylaminurethan ist leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer dagegen in Alkohol, aus welchem es in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 133—134° C. auskrystallisirt. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Zusatz von Alkalilösung roth. Erhitzt man zum Kochen, so fällt nach dem Zusatz von Wasser gelbes Paradinitrodiphenylamin, welches sich entgegen den Angaben von Nietzki und Witt[1]) mit Zinn nnd Salzsäure leicht zu Paradiamidodiphenylamin vom Schmelzpunkt 158° C. reduciren lässt. Bemerkenswerth für diese Base ist, dass die Lösungen der Salze einen Fichtenspahn intensiv roth färben. Die Stickstoffbestimmung des Dinitrourethans ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $(C_6H_4NO_2)_2NCOOC_2H_5$	Gefunden
N	12.69	13.07 pCt.

Paradiamidodiphenylaminurethan.

Das Dinitrourethan wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, das Zinn durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entfernt, die Base mit Natronlauge gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält sie auf diese Weise in violetten Nadeln, die bei 101° C. unter Gasentwickelung schmelzen. Die Base krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser. Eine bei 120—130° C. ausgeführte Wasserbestimmung, sowie die Elementaranalyse lieferten folgende Zahlen:

Wasserbestimmung:

	Ber. für $(C_6H_4NH_2)_2NCOOC_2H_5 + H_2O$	Gefunden
H_2O	6.23	6.09 pCt.

Elementaranalyse:

H	6.57	6.79 pCt.
C	62.28	62.08 »
N	14.53	14.89 »
O	16.61	— »
	99.99.	

Wie zu erwarten, war es nicht möglich, weder durch Erhitzen der Base über den Schmelzpunkt hinaus, noch durch Amidiren des Dinitrourethans bei Siedehitze zu dem zugehörigen Harnstoff zu gelangen.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1401.

Dibenzoylparadiamidodiphenylaminurethan.

Das Paradiamidourethan wurde in Benzol suspendirt, durch einige Tropfen Alkohol in Lösung gebracht und dann mit überschüssigem Benzoylchlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält so die Dibenzoylverbindung neben einer sehr geringen Menge eines aus verdünntem Alkohol in fleischrothen Nadeln krystallisirenden, basischen Körpers vom Schmelzpunkt 210° (wahrscheinlich die Monobenzoylverbindung). Die Dibenzoylverbindung ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und bildet eine bei 235° C. schmelzende, fast farblose, amorphe Masse. Da diese Verbindung nicht identisch ist mit einem von mir aus dem Paraamidophenylurethan durch Erhitzen mit Benzoylchlorid dargestellten Körper[1]), muss letzterem eine andere Constitution zukommen.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $(C_6H_4NHCOC_6H_5)_2NCOOC_2H_5$		Gefunden
N	8.77	9.05 pCt.

Hexabromdiphenylaminurethan.

Sowohl beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von Diphenylaminurethan in Eisessig als auch in Amylalkohol erhält man stets Hexabromdiphenylaminurethan. Während man aber die Eisessiglösung erwärmen muss, geht die Reaction in Amylalkohollösung schon in der Kälte, und zwar unter Erwärmung vor sich. Man reinigt das sich ausscheidende Bromproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig (in Alkohol ist es fast unlöslich). Man erhält den Körper auf diese Weise in Form langer, hellgrünlich brauner Nadeln, die bei 184° schmelzen.

Ber. für $(C_6H_2Br_3)_2NCOOC_2H_5$		Gefunden
Br	67.05	67.68 pCt.

Trägt man das Bromproduct in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47 ein und erwärmt dann, bis alles in Lösung gegangen ist und rothe Dämpfe auftreten, so erhält man einen bei ungefähr 245° unter Zersetzung schmelzenden, aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln krystallisirenden Nitrokörper.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2628.

511. H. Hager: Ueber die Nitrirung von Parabromanilin.

[Aus dem Tübinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich gerade im Besitz einer grösseren Menge Parabromanilin war, unternahm ich einen Versuch, Parabromanilin direct zu nitriren, indem ich hoffte, auf diese Weise ein Bromdinitranilin zu erhalten und so zugleich die Constitution des von Austen aus dem Paradibrom-β-dinitrobenzol dargestellten Bromdinitranilins[1]) feststellen zu können.

Das Parabromanilin war nach der Vorschrift von Hübner[2]) bereitet, nur wurde die Acetgruppe aus dem Parabromacetanilid durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure abgespalten, ein Process, der in kurzer Zeit glatt verläuft, während ein Abspalten mit Kalilauge, wie Hübner angiebt, langwierig ist und keine befriedigende Ausbeute liefert.

Parabromanilin wurde fein zerrieben so lange in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.50 unter sorgfältiger Kühlung mit Wasser eingetragen, bis nichts mehr gelöst wurde. Dann wurde die Lösung in viel Wasser gegossen und die sich abscheidende braune, syrupöse Masse zunächst mit dünner Sodalösung und Wasser ausgewaschen und dann mit wenig heissem Alkohol behandelt. Ungelöst blieb ein lebhaft gelbes Pulver, welches aus Eisessig umkrystallisirt in gelbbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 187° C. anschoss. Dieser Umstand, sowie die Analyse bestätigten die Identität mit dem unter dem Namen Pikramid bekannten Trinitranilin (Schmp. 188° C.). Ausserdem wurde noch die in den charakteristischen, rothen Nadeln krystallisirende Anthracenverbindung dargestellt.

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$		Gefunden
N	24.76	24.31 pCt.

Eine Nitrirung mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47 ergab ebenfalls Pikramid, nur schien die Ausbeute noch geringer zu sein. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.44 wirkte bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein.

Es scheint demnach, dass, während gebromte Benzole sich direct nitriren lassen, bei gebromten Anilinen die Amidogruppe die Nitrirung derartig beeinflusst, dass die stark saure Nitrogruppe das Brom ganz oder theilweise verdrängt. Dieses geht auch aus der von Losanitsch ausgeführten Nitrirung von Tribromanilin[3]) hervor.

---

[1]) Diese Berichte IX, 919.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 209, 355.

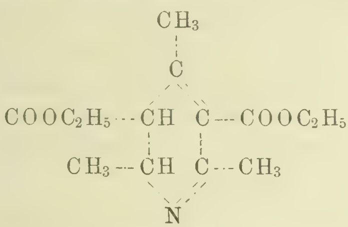
[3]) Diese Berichte XV, 470.

512. A. Hantzsch: Versuche zur Constitutionsbestimmung der synthetischen Hydropyridinderivate.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von zwei Molekülen Acetessigäther und einem Molekül eines Aldehyds werden bekanntlich zuerst eigenthümliche Condensationsproducte gebildet, welche sich von den aus ihnen entstehenden echten Pyridinderivaten empirisch nur durch einen Mehrgehalt zweier Atome Wasserstoff, bezüglich ihrer merkwürdigen chemischen und physikalischen Eigenschaften indessen ausserordentlich scharf unterscheiden. — Nachdem nunmehr die Constitution der zugehörigen echten Pyridinderivate definitiv bestimmt war [1]), lag es nahe, auch Versuche in derselben Richtung mit den entsprechenden Hydrokörpern anzustellen, um auf diese Weise den oben berührten Condensationsvorgang endlich vollkommen aufzuklären.

Diese beiden charakteristischen Wasserstoffatome, welche so leicht und unter so tief eingreifender Aenderung der Eigenschaften des Moleküls abgestossen werden [2]), könnten an sehr verschiedenen Stellen des Pyridinringes angelagert sein. So wurde für den zuerst entdeckten Prototyp dieser Körperklasse, den Hydrocollidindicarbonsäureäther, vorläufig folgende Formel aufgestellt:



für welche auch manche Thatsachen zu sprechen schienen. Vor allem glaubte man ihn als Nitrilkörper auffassen zu können, weil er sich weder methyliren, noch in eine Nitrosoverbindung überführen lässt. Trotzdem traten im Laufe anderweitiger Untersuchungen dieser Auffassung mehrere Bedenken entgegen, besonders durch die Thatsache, dass bei der Condensation das Aldehydradical zum Stickstoff in die γ-Stellung tritt. Hierdurch wurde im Gegentheile die Vermuthung nahegelegt, dass die Hydroäther dennoch Imidoverbindungen sein könnten. Die Entscheidung dieser Frage war indess schwieriger, als

[1]) Diese Berichte XVIII, 1745.

[2]) Beispielsweise wird Hydrocollidindicarbonsäureäther schon durch Erhitzen mit der berechneten Menge Schwefel nahezu quantitativ in Collidindicarbonsäureäther übergeführt, während der anfangs geschmolzene Schwefel als Schwefelwasserstoff verschwindet.

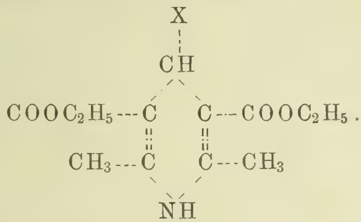
es den Anschein hatte. Die Hydroäther reagiren nämlich ebensowenig wie mit den oben erwähnten, sonst auf Imidverbindungen wirkenden Substanzen, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, wenigstens nicht unter Bildung der zu erwartenden Acetylderivate. Es wurde daher versucht, dieselben Agentien auf das aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther erhaltene Hydrocollidin wirken zu lassen. Letzteres war bisher durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf den Aether bei 120—130°, aber stets nur in Spuren, dargestellt worden. Der grösste Theil des Aethers wird nämlich durch die Elemente des Wassers vollständig in seine Componenten, resp. deren Zersetzungsproducte, gespalten[1]). Aber auch unter Ausschluss des Wassers, so z. B. beim Erhitzen im Salzsäurestrome oder mit einer Lösung der Säure in Eisessig entstanden nur minimale Mengen von Hydrocollidin, dafür aber zahlreiche hochsiedende Producte (unter diesen auch Collidindicarbonsäureäther), so dass die beabsichtigten Versuche schon an der ausserordentlichen Schwierigkeit scheiterten, das für dieselben nöthige reine Material zu gewinnen. Indessen gab es noch einen Weg, auf dem die aufgeworfene Frage gelöst werden konnte: Falls in diesen Hydroäthern wirklich die Imidgruppe vorhanden war, so musste bei ihrer Entstehung von den drei Wasserstoffatomen des Ammoniaks eines intact geblieben sein, und es mussten dann auch primäre Amine sich mit Aldehyden und Acetessigäther zu alkylirten Hydroäthern condensiren können. Während der Durcharbeitung dieser Versuche erschien indess die Untersuchung von Kuckert[2]), nach der das Einwirkungsproduct des Methylamins auf Acetessigäther, ganz wie das des Ammoniaks (der Paramidoacetessigäther) mit Paraldehyd durch concentrirte Schwefelsäure condensirt wird und methylirten Hydrocollidindicarbonsäureäther liefert. Da hiermit schon bewiesen war, dass im ursprünglichen Hydroäther die Imidgruppe vorhanden sein muss, so habe ich meine hierauf bezüglichen Versuche nicht weiter fortgesetzt und verzichte auch auf deren ausführliche Wiedergabe, bis auf einige weiter unten anzufügende neue Beobachtungen. Hier sei nur erwähnt, dass auch durch Einwirkung von Methylamin auf ein Gemisch von Aldehyd und Acetessigäther in berechneten Mengen, allerdings neben viel nicht krystallisirenden zähen Massen, eine kleine Menge des von Kuckert schon beschriebenen methylirten Hydroäthers $C_5N \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{cases} H(NCH_3)$ isolirt werden konnte[3]).

---

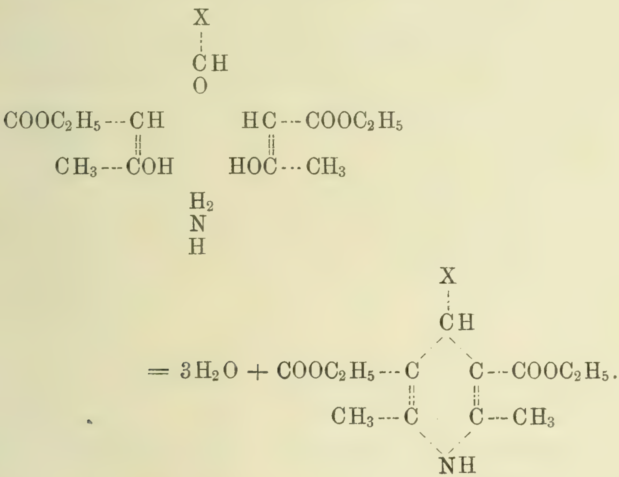
[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 44. [2]) Diese Berichte XVIII, 621.

[3]) Bei Anwendung käuflichen Methylamins (von Kahlbaum) entstand stets zugleich auch etwas nicht methylirtes Product, dessen Bildung nur durch einen wenn auch geringen Gehalt der Base an Ammoniak erklärt werden kann.

Enthalten die ursprünglichen Hydroäther somit zweifellos das eine der beiden charakteristischen Wasserstoffatome am Stickstoff, so kann schon hiernach das zweite Atom nur dem zum Stickstoff in γ-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome zugehören und den Hydroäthern mithin nur folgende allgemeine Formel zukommen:



Denn nur unter dieser Annahme ist ihre Bildung aus ihren Componenten überhaupt erklärlich; dann verläuft die Condensation aber auch in ihrer ersten Phase vollkommen symmetrisch, entsprechend folgender Gleichung, in welcher der grösseren Uebersichtlichkeit wegen für den Acetessigäther seine labile Form angenommen ist:

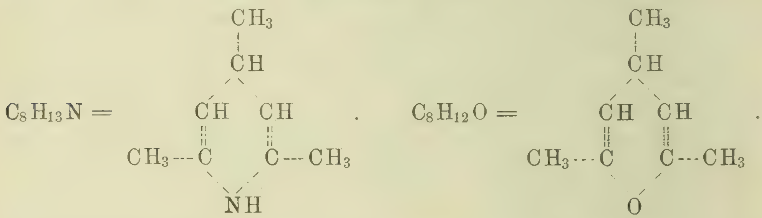


Sollte, was allein noch denkbar wäre, bei der Condensation ein dem Acetessigäther zugehöriges Wasserstoffatom intact bleiben, so müsste das der Gruppe $C\langle{}^{H}_{O}$ mit einem Hydroxyl des in labiler Form gedachten Acetessigäthers als Wasser austreten; es müsste dann aber auch im Pyridinring eine directe Verbindung zweier, durch ein Kohlenstoffatom getrennter Kohlenstoffatome angenommen werden — eine Annahme, deren Unhaltbarkeit nicht erst bewiesen zu werden braucht.

Und wenn daher auch, wie es nach obiger Gleichung vielleicht möglich sein könnte, zur Condensation an Stelle des Aldehydes ein Keton nicht verwandt werden kann, wie der Versuch mit chemisch reinem Aceton lehrte, so ist dies nur ein Beispiel dafür, wie verschieden Aldehyde und Ketone sich häufig verhalten. Hingegen tritt nunmehr die Analogie dieser Hydropyridincarbonsäureäther mit den von Bernthsen untersuchten, merkwürdigen Hydroacridinen[1]) bezüglich ihres chemischen Verhaltens auch in den Formeln beider Gruppen zu Tage, und die Alkylhydropyridine A. W. Hofmann's könnten vielleicht ihre nächsten Verwandten in der Pyridinreihe repräsentiren[2]).

Ist nunmehr für die Hydroäther die obige Constitutionsformel zweifellos anzunehmen, enthalten überhaupt die synthetischen Hydropyridinderivate Imid, so war es angezeigt, einen bereits früher beschriebenen, stickstofffreien Abkömmling derselben nochmals in einer Richtung zu untersuchen: es entsteht nämlich durch Einwirkung von Salzsäure auf den Hydrocollidindicarbonsäureäther neben Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$, ein Körper der Formel $C_8H_{12}O$, welcher schon früher wegen gewisser Eigenschaften als ein Keton angesprochen wurde[3]).

Jetzt konnte allerdings vermuthet werden, dass diese Substanz aus dem nunmehr als Imidbase anzusehenden Hydrocollidin einfach durch Substitution von NH durch O entstanden sei, mithin das Sauerstoffatom in äthylenoxydartiger Bindung enthalte:



Indess hat das Experiment anders entschieden. Das betreffende Product reagirt nach Art der Ketone sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Hydroxylamin. Im ersteren Falle scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab, der gebildete Körper krystallisirt indess schwierig, im letzteren Falle aber erhält man nach mehrstündigem Kochen aus dem ätherischen Extracte eine schön krystallisirende Oximidoverbindung vom Schmelzpunkt 76°, deren Stickstoffgehalt die erwartete Zusammensetzung $C_8H_{12}(NOH)$ bestätigte:

	Berechnet für $C_8H_{13}NO$	Gefunden
N	10.1	10.4 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 1815 und 1972.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2084.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 215, 48.

Der ursprüngliche Körper, $C_8H_{12}O$, ist also wirklich ein Keton, jedenfalls ist dann aber zunächst das Isomere von obiger Constitutionsformel entstanden, und dieses ist erst unter dem Einflusse der Salzsäure, ganz analog dem Uebergange des Aethylenoxyds in Aldehyd, in die ketonartige Form umgewandelt worden.

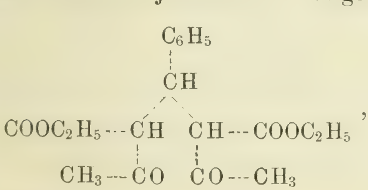
Im Anschluss an dieses stickstofffreie Spaltungsproduct mögen noch einige andere, gleichfalls stickstofffreie Substanzen Erwähnung finden, die auch in ähnlicher Beziehung zu den betreffenden Hydroäthern stehen. — Es ist bereits oben erwähnt worden, dass bei der Reaction von Methylamin auf Acetessigäther und Acetaldehyd in alkoholischer Lösung nur zum kleinsten Theile der methylirte Hydroäther gewonnen wird; die Hauptmasse verwandelt sich in einen dicken Syrup, aus dem kein krystallisirendes Product isolirt werden konnte. Wendet man indess statt des Acetaldehyds Benzaldehyd an und operirt im Uebrigen ganz wie bei der Darstellung der Hydroäther, so scheiden sich bei längerem Stehen des gebildeten Syrups in demselben lange, weisse Nadeln ab, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und Aether leicht rein zu erhalten sind. Der Körper ist merkwürdiger Weise frei von Stickstoff, und das Methylamin hat daher an seiner Bildung scheinbar keinen Antheil genommen. Trotzdem ist die Anwesenheit desselben, oder wenigstens anderer primärer Amine nothwendig; denn durch Erhitzen von 1 Molekül Benzaldehyd mit 2 Molekülen Acetessigäther allein, oder selbst nach Zufügen wasserentziehender Mittel, wird die Substanz nicht erhalten, während es andererseits wieder vollständig gleichgültig ist, ob statt des Methylamins Aethyl- oder Allylamin angewandt wird. Alle Amine lassen dasselbe, bei 152 bis 153^0 schmelzende Product entstehen, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{24}O_6$ entspricht:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_6$	Gefunden	
C	65.5	65.6	65.5 pCt.
H	6.9	7.1	7.2 »

Seine Bildung erfolgt daher im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_6O + 2C_6H_{10}O_3 = H_2O + C_{19}H_{24}O_6,$$

und seine aufgelöste Formel ist jedenfalls die folgende:



nach welcher es als Benzylidendiacetessigäther zu bezeichnen ist. Dass die Substanz wirklich dieser und nicht der nach Bildung und Analyse

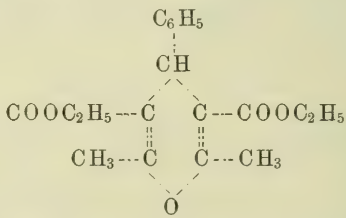
gleichfalls möglichen Formel $C_{13}H_{16}O_4$ entspricht, geht daraus hervor, dass sich aus ihr ein bei etwa 159° schmelzendes Bromproduct, allerdings nur in kleiner Menge, gewinnen lässt, dessen Zusammensetzung nur mit der Formel $C_{19}H_{23}BrO_6$ vereinbar ist.

Neben Benzylidendiacetessigäther entsteht stets noch ein demselben sehr ähnlicher Körper; derselbe ist in fast allen Lösungsmitteln auch in der Kälte sehr leicht löslich und bleibt daher in den Mutterlaugen zurück; er kann denselben durch Extraction mit siedendem Petroläther theilweise entzogen werden. Beim langsamen Verdunsten dieses Lösungsmittels scheidet er sich neben öligen Producten allmählich in grossen, stark glänzenden Prismen ab, die bei 87—88° schmelzen. Selbst in vollständig reinem Zustande hat er eine grosse Neigung, beim raschen Erkalten warm gesättigter Lösungen ölig auszufallen, wodurch natürlich seine Gewinnung aus den unreinen Mutterlaugen sehr erschwert wird. Bequemer erhält man ihn übrigens aus diesen, wenn man sie in ätherischer Verdünnung mit starker Salzsäure ausschüttelt; die saure Schicht verdickt sich hierbei und scheidet bei längerem Stehen an der Luft eine halbfeste Masse ab, die wesentlich aus dem nunmehr leichter zu reinigenden Körper besteht.

Der Analyse nach entspricht er der Formel $C_{19}H_{22}O_5$:

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_5$	Gefunden	
C	69.1	68.8	68.7 pCt.
H	6.7	6.6	7.0 » ,

danach ist er im Sinne der Gleichung: $C_7H_6O + 2C_6H_{10}O_3 = 2H_2O + C_{19}H_{22}O_5$ gebildet und kann wohl kaum anders als folgendermaassen constituirt sein:



Wegen seiner Beziehungen zu dem vorigen Körper, dem er auch chemisch sehr ähnlich ist, sei er in Ermangelung eines passenderen Namens als Dehydro-Benzylidendiacetessigäther bezeichnet. Er könnte hiernach ganz analog der Bildung von Furfuranderivaten aus Diacetbernsteinäther [1]) entstanden sein, insofern der Benzylidendiacetessigäther, bevor die Wasserabspaltung erfolgt, zuvor in das labile hydroxylhaltige Isomere übergangen sein müsste. Vielleicht ist aber

[1]) Knorr, diese Berichte XVII, 2864.

auch zuerst durch die Aminbase methylirter Hydroäther gebildet worden, der dann wieder im Sinne der Gleichung: $C_{19}H_{22}O_4 . NCH_3 + H_2O = C_{19}H_{22}O_5 + H_2NCH_3$ gespalten worden sein müsste. Jedenfalls wird auf diese Weise das Amin als salzsaures Salz wiedergewonnen.

Beide Verbindungen scheinen nur schwierig fassbare Umsetzungsproducte zu liefern. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte unverändert mit gelber Farbe auf, beim Erhitzen wird Kohlensäure und Alkohol abgespalten. Durch alkoholisches Kali werden ihre Lösungen gleichfalls intensiv gelb gefärbt; Säuren fällen daraus in der Kälte die unveränderten Substanzen, wogegen beim Erwärmen in alkalischer Lösung unter Abscheidung von Alkalicarbonat bisher nur schmierige Zersetzungsproducte erhalten wurden. Beim Erhitzen für sich giebt der Benzylidendiacetessigäther Kohlendioxyd und Aethylalkohol ab, der durch seinen Siedepunkt mit Sicherheit als solcher erkannt wurde, und verwandelt sich dabei in ein dickes, nicht unzersetzt siedendes Oel. — Nach dem letzten Hefte dieser Berichte haben E. Buchner und Th. Curtius [1]) ganz ähnliche Körper erhalten und sich bereits mit deren Studium, besonders mit Versuchen zur Darstellung der zugehörigen Säuren befasst; es soll daher die eben begonnene genauere Untersuchung auch dieser Verbindungen abgebrochen werden. Dagegen dürfte es mit Rücksicht auf den eigentlichen Gegenstand dieser Notiz der besonderen Erwähnung werth sein, dass die hier beschriebenen Substanzen trotz ihrer nahen Beziehungen zu den synthetischen Hydropyridinderivaten — können sie doch gewissermaassen als bei deren Synthese auftretende Zwischenproducte betrachtet werden — unter keinen Umständen durch Einwirkung von Ammoniak in diese verwandelt werden können. Bei mittleren Temperaturen bleiben sie ganz intact und bei grösserer Hitze entstehen syrupöse Zersetzungsproducte, nie aber die durch ihre eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Hydroäther. Zu einem ähnlichen unerwarteten Resultat ist übrigens auch Hr. Dr. Engelmann bei seinem demnächst zu publicirenden Versuche gelangt, die Pyridinsynthese auf den Benzoylessigäther anzuwenden. Aus diesem entsteht durch Aldehydammoniak statt des zu erwartenden Diphenylpicolinhydrodicarbonsäureäthers ausschliesslich der zu der hier behandelten Gruppe gehörige Aethylidendibenzoylessigäther

$$CH_3CH\begin{cases} CH\begin{cases} COC_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{cases} \\ CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COC_6H_5 \end{cases} \end{cases},$$

welcher ebensowenig durch nachherige Einwirkung von Ammoniak

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2374.

noch in das Pyridinderivat überzuführen ist. Diese Beobachtung verdient deshalb hier erwähnt zu werden, weil danach die Indifferenz auch der von mir untersuchten Körper gegen Ammoniak durchaus nicht gegen die Annahme der denselben zugeschriebenen Constitutionsformeln sprechen kann.

Zürich, den 3. October 1885.

513. Gerhard Krüss: Ueber innere Molekularbewegung.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Begriffe »innere Molekularbewegung« bezeichnen wir bekanntlich alle Bewegungen, welche die Molekeln der Körper, sowie die in denselben enthaltenen Atome durch eigene Schwingungen oder Rotationen ausführen. Die innere Molekularbewegung wird unterschieden von der translatorischen Wärmebewegung, welche im Besonderen die Molekeln der Gase geradlinig fortschreitend durch den Raum führt. Die Gesetzmässigkeiten, welche letztere Bewegungen beherrschen, sind durch die Principien der »kinetischen Gastheorie« rechnerisch im ausgedehntesten Maasse ergründet worden. Hingegen ist unsere Kenntniss darüber, in welcher Weise die innere Molekularbewegung eines Körpers durch seine Molekularkräfte beeinflusst wird, bis jetzt eine noch sehr geringe.

Allerdings ist die Existenz der Atome vollständig hypothetisch. Aber durch die Annahme der Atomtheorie haben wir eine Theorie erhalten, welche die grössten Erfolge erzielte, weshalb es auch wohl berechtigt ist, um den Ausbau dieser Theorie fördern zu helfen, der Beantwortung der Frage näher zu treten: Welche relative Stellung, beziehungsweise Bewegung besitzen die einzelnen Theile einer Molekel zu einander, in welchem Sinne wird die Bewegung einer Molekel bei bestimmten Aenderungen ihrer Zusammensetzung eine andere.

Die Annahme, dass die Molekeln einer Substanz überhaupt eine innere Bewegung besitzen, hat sich durch die Aufstellung der Undulationstheorie des Lichtes als nothwendig ergeben; durch diese Annahme haben wir erst eine genügende Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften der Körper, welche bei ihrem Verhalten gegen das

Licht zu Tage treten, gefunden. Nach der Undulationstheorie erfüllt der Träger des Lichtes, der Aether, alle Räume zwischen den Molekeln und Atomen der Körper und ist durch die innere Molekularbewegung der Körper gezwungen, in gleich schnellen und gleich grossen Schwingungen sich zu bewegen, aus welchen die Bewegungen der Molekeln selbst bestehen. Es ist deshalb auch berechtigt, wenn wir die Aetherschwingungen, welche in uns den Eindruck des Lichtes hervorrufen, auf dem Wege der Spectralanalyse untersuchen, um Aufschluss über die Schnelligkeit und Grösse der inneren Molekularbewegungen, deren Folge sie sind, zu erlangen.

Hierdurch erfahren wir allerdings nicht, welchen Antheil einerseits eine Molekel als solche, andererseits ihre Atome an diesen Bewegungen haben. Wir können jedoch erstens aus der Beobachtung der Wellenlängen (λ), welche den durch die Summe der inneren Bewegungen einer Molekel erzeugten Lichtstrahlen zukommen, und aus der Geschwindigkeit des Lichtes (v) die Schwingungszahlen (n), d. h. die Anzahl der Schwingungen, welche eine Molekel durch die Bewegungen aller ihrer Theile in einer Secunde aussendet, berechnen, denn es ist:

$$n = \frac{v}{\lambda}.$$

Da wir wegen der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in dem Emissions- wie Absorptions-Spectrum von dem Studium aller an unser Auge gelangenden Schwingungen einstweilen kaum einen klaren Ueberblick über die sie beherrschenden Gesetzmässigkeiten erhoffen dürfen, so ist in den folgenden Untersuchungen nur auf die intensivsten Bewegungen der Molekel, welche ich mit dem Namen Hauptschwingungen bezeichnen möchte, Rücksicht genommen. Es soll untersucht werden, ob und eventuell in welcher gesetzmässigen Weise die Geschwindigkeiten der Hauptschwingungen abhängig sind von der Zusammensetzung, beziehungsweise Constitution der Körper.

Bestimmen wir ferner unter Benutzung der experimentellen Mittel, welche uns jetzt durch die quantitative Spectralanalyse zur Verfügung stehen, die Intensitäten dieser intensivsten Schwingungen der Molekeln verschiedener Verbindungen, so stellen wir hierdurch zugleich fest, in welchem Verhältniss die Amplitüden der Hauptschwingungen ihrer Molekeln zu einander stehen. Wir können auf diese Weise also auch das Verhältniss der Räume, welche die Molekeln verschiedener Verbindungen mittelst ihrer grössten Schwingungen erfüllen, finden. Wenn die Schwingungen benachbarter Molekel nicht in einander greifen, so drücken die gefundenen Werthe zugleich das Verhältniss der specifischen Volumina der untersuchten Körper aus. Dieses sind die hauptsächlichsten Ueberlegungen, welche Anlass zu den folgenden Untersuchungen gaben. Zweck derselben ist, den Zusammenhang zwischen

den inneren Molekularbewegungen und der Zusammensetzung bez. Constitution der Körper zu ermitteln.

Die inneren Molekularbewegungen werden beherrscht erstens durch diejenigen Kräfte, mit welchen Molekel auf Molekel wirken, durch die sogenannten physikalischen Molekularkräfte, zweitens durch die chemischen Kräfte, welche zwischen den Atomen einer Molekel wirken, durch die Kräfte, welche die chemische Constitution der Molekel bedingen. Wenn nun der Einfluss der letzteren Kräfte auf die Molekularbewegung erforscht werden sollte, so musste ein vergleichendes Studium der Absorptionsspectren begonnen werden, wie dieses vom Verfasser selbst vor Kurzem[1]) schon geschehen ist. Von einem Studium der Emissionsspectren konnte in dieser Richtung von vornherein kein Erfolg erhofft werden, da diese Spectren nach Helmholtz, Moser, Ciamician, E. Wiedemann fast alle nur von den Bewegungen der isolirten Atome Kunde geben.

Die Absorptionsspectren von Gasen konnten nur sehr beschränktes Versuchsmaterial liefern. Es musste deshalb zu der Untersuchung der Absorptionsspectren flüssiger, wie fester Körper geschritten werden. Je näher sich jedoch Molekel an Molekel befindet, je mehr also die Körper sich dem festen Zustande nähern, um so mehr kommen die sogenannten physikalischen Kräfte zwischen den Molekeln zur Geltung. Wenn deshalb der Einfluss der chemischen Kräfte auf die innere Molekularbewegung richtig erkannt werden sollte, so mussten die zu untersuchenden Körper möglichst unter den gleichen Bedingungen dem Versuche unterworfen werden, damit nicht z. B. bei Veränderung des Lösungsmittels, der Temperatur u. s. w. die Grösse der physikalischen Kräfte zwischen den Molekeln geändert würde, dieselben hingegen als Constanten, und jede Aenderung in der inneren Molekularbewegung als durch Aenderungen der Constitution der betreffenden Körper bewirkt, angesehen werden mussten.

Nach der Erklärung, welche nicht nur für die Entstehung der Fraunhofer'schen Linien, sondern für die aller Absorptionserscheinungen Gültigkeit besitzt, kann jeder Körper, wenn Licht auf ihn fällt, nur diejenigen Schwingungen aus den Aetherwellen seiner Umgebung aufnehmen, mit welchen seine Moleküle bei der betreffenden Temperatur selbst zu schwingen im Stande sind.[2]) Bestimmt man

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2051; XVIII, 1426.

[2]) Ausserdem können nach Lommel auch noch diejenigen Schwingungszahlen durch die Undulationen der Molekel aufgenommen werden, welche halb, doppelt u. s. w. so gross als die der Molekel sind. Diesen Schwingungen entsprechen jedoch bedeutend geringere Absorptionen; sie kommen deshalb hier nicht in Betracht, da in diesen Untersuchungen nur die Hauptschwingungen der Molekel, also nur die Dunkelheitsmaxima der Spectren berücksichtigt sind.

also die Wellenlänge desjenigen Lichtstrahles, welcher von einer in Lösung befindlichen Substanz am stärksten absorbirt wird, so kann man nach der Formel $n = \frac{v}{\lambda}$ die Anzahl derjenigen Schwingungen der in der Flüssigkeit befindlichen Molekeln berechnen, welche von allen an unser Auge gelangenden als die intensivsten die für diese Substanz charakteristischsten sind. Ebenso sind für eine vibrirende Saite die intensivsten Schwingungen derselben die für sie charakteristischsten, denn sie erzeugen den Hauptton der Saite.

Wie viele dieser Hauptschwingungen von den Molekeln einiger organischer Verbindungen in einer Secunde ausgeführt werden, können wir jetzt, nachdem ich eine grössere Anzahl von Bestimmungen der Dunkelheitsmaxima in den Spectren organischer Verbindungen an diesem Orte[1]) in mehreren Publicationen mitgetheilt habe, berechnen. In Billionteln einer Secunde ausgedrückt, ergaben sich für die Zeiträume, welche die Molekeln der aufgeführten Verbindungen zur Ausführung ihrer Hauptschwingungen bedürfen, folgende Werthe[2]):

Lösung von	in Chloroform	in concentrirter Schwefelsäure	in Wasser	in Alkohol
Indigo	494.4	494.1	—	—
m-Methylindigo	482.5	—	—	—
m-Oxymethylindigo	459.4	—	—	—
Aethylindigo	458.2	—	—	—
Alkalisalze der Indigodicarbonsäure	—	—	460.9	—
Monobromindigo	493.2	—	—	—
Dibromindigo	479.9	—	—	—
Nitroindigo	510.8	—	—	—
Amidoindigo	—	507.7	—	—
Dibromamidoindigo	—	511.0	—	—
Alkalisalze der Rosolsäure	—	—	550.3	525.1
» » Tetrabromrosolsäure	—	—	527.9	518.3
Fluoresceïn	—	—	—	612.2
Fluoresceïnkalium	—	—	605.3	621.9
Dibromfluoresceïn	—	—	595.1	{ 590.4 { 627.2

[1]) l. c.

[2]) Bei den Berechnungen wurde für die Geschwindigkeit des Lichtes (v) der Werth von 299000 km zu Grunde gelegt.

Lösung von	in Chloroform	in concentrirter Schwefelsäure	in Wasser	in Alkohol
Dibromfluoresceïnkalium	—	—	592.3	587.0
Tetrabromfluoresceïn	—	—	—	{ 580.6 612.2
Tetrabromfluoresceïnkalium . . .	—	—	579.6	{ 569.4 608.5
Tetranitrofluoresceïn	—	—	611.5	570.8
Tetranitrofluoresceïnkalium . . .	—	—	611.5	597.5
Dibromdinitrofluoresceïn	—	—	595.6	{ 580.6 616.0
Dibromdinitrofluoresceïnkalium . .	—	—	595.6	583.6
Monomethyltetrabromfluoresceïn .	—	—	—	{ 579.6 612.2
Monomethyltetrabromfluoresceïnkalium	—	—	—	{ 562.7 601.9
Monoäthyltetrabromfluoresceïn . .	—	—	—	{ 578.7 611.5
Monoäthyltetrabromfluoresceïnkalium	—	—	—	{ 557.3 598.0

Aus diesen Zahlen folgt, dass die Molekeln einer Verbindung um so weniger Hauptschwingungen in einer Sekunde ausführen, je mehr Wasserstoffatome in denselben substituirt sind. Dieses ist der Fall, wenn wir Methyl, Aethyl, Oxymethyl, die Carboxylgruppe oder Brom in eine Verbindung einführen. Abweichend hiervon verhält sich der Stickstoff, welcher in Form einer Amido- oder Nitrogruppe die Hauptschwingungen einer Verbindung im Allgemeinen beschleunigt.[1] Betrachtet man ferner die Werthe, welche für die Anzahl der Hauptschwingungen der Molekeln des Fluoresceïn-, Tetranitro-, Dibromdinitro-, Tetrabrom-, sowie Dibrom-Fluoresceïn-Kaliums bei Beobachtung in wässeriger Lösung erhalten wurden, so ergiebt sich Folgendes: Die Abnahme oder Zunahme der Hauptschwingungen der Molekeln ist bei analoger Ersetzung von Wasserstoff in denselben durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional

[1] Nur die alkoholischen Lösungen des Tetranitro-, sowie Dibromdinitro-Fluoresceïns zeigen eine Verlangsamung der Schwingungen, während diese Körper in wässeriger Lösung ebenso wie die stickstoffhaltigen Derivate des Indigos eine Beschleunigung derselben aufweisen.

der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome. Es ist natürlich, dass diesen Ergebnissen noch nicht der Werth unumstösslicher Gesetzmässigkeiten beigelegt werden darf; immerhin resultiren sie aus fünfundvierzig empirisch erhaltenen Werthen, welche verhältnissmässig einfache Beziehungen zeigen.

Bemerkenswerth ist es, dass die erhaltenen Resultate im Einklang mit den Ergebnissen von Rellstab's[1]) Untersuchungen über die Transpirabilität homologer Substanzen (Flüssigkeitsreibung) stehen. Rellstab zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass sämmtliche Körper für eine Differenz von CH_2 oder CH_2O in der chemischen Zusammensetzung eine Zunahme der Ausflusszeit zeigen. Eine Zunahme der Ausflusszeit entspricht einer kleineren Molekulargeschwindigkeit des Körpers, woraus folgt, dass durch Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch Methyl, beziehungsweise Oxymethyl, die Molekulargeschwindigkeit verringert wird. Zu ganz demselben Schluss in Bezug auf die Hauptschwingungen der Molekel konnte auf obigem spectralanalytischem Wege gelangt werden.

Weitere Untersuchungen werden das Verhältniss der Intensitäten der Hauptschwingungen von Molekeln verschiedener Körper festzustellen versuchen.

---

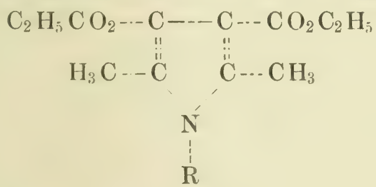
514. L. Lederer und C. Paal: Synthese von Pyrrolderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beiden Diketone: Acetophenonaceton und Acetonylaceton gehen, wie der Eine von uns nachwies[2]), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak leicht in Pyrrole über.

Dasselbe Verhalten zeigt nach den Untersuchungen L. Knorr's[3]) der Diacetbernsteinsäureester, welcher mit Ammoniak oder primären Aminen glatt Pyrroldicarbonsäureester von der allgemeinen Formel



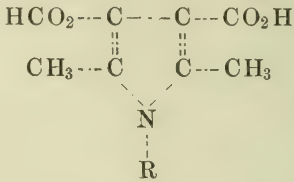
---

[1]) Inaug.-Diss. Bonn 1868.

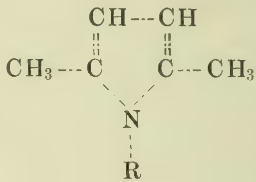
[2]) Diese Berichte XVIII, 367, 2251.

[3]) Diese Berichte XVIII, 299, 1558.

liefert, aus denen durch Verseifung Pyrroldicarbonsäuren



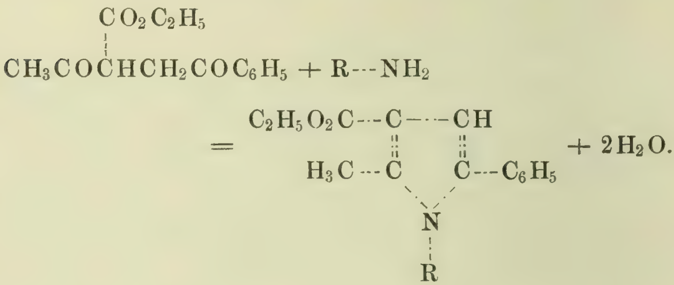
und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung die betreffenden Pyrrole



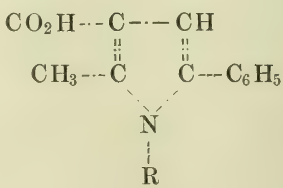
entstehen.

Der von dem Einen von uns dargestellte Acetophenonacetessigester[1]) geht bei Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminbasen ebenfalls leicht in Pyrrolderivate über.

Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:

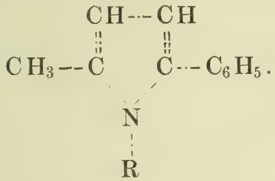


Aus den Säureestern erhielten wir durch Verseifen die freien Pyrrolmonocarbonsäuren

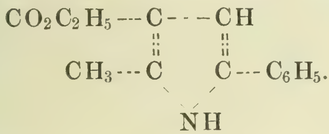


[1]) Diese Berichte XVI, 2865.

und aus diesen durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wobei Kohlensäure abgespalten wird, die entsprechenden Pyrrole:



Methylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester,

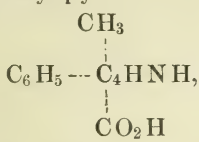


Uebergiesst man Acetophenonacetessigester mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak, so scheidet sich nach etwa 24stündigem Stehen die neue Verbindung krystallinisch ab und wird von der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche eine kleine Menge des durch theilweise Verseifung des Esters entstandenen Ammoniumsalzes der Methylphenylpyrrolcarbonsäure enthält, durch Filtration getrennt.

Der Ester scheidet sich, in Benzol gelöst, unter Zusatz von Ligroïn in kleinen, weissen Nadeln ab. Aus Alkohol krystallisirt er in hübschen, farblosen Täfelchen, welche bei 120° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$
N	5.88	6.11 pCt.

Methylphenylpyrrolcarbonsäure,



entsteht durch Verseifen des Esters mit überschüssigem, alkoholischem Kali, wobei sich das Kaliumsalz der Säure krystallinisch abscheidet. Dasselbe wird in Wasser gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die freie Säure in weissen Flocken ab.

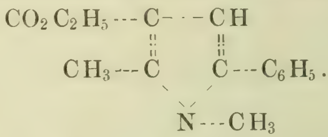
Zur Reindarstellung löst man die Säure in Natriumcarbonat unter gelindem Erwärmen und filtrirt von zurückgebliebenem Harze ab. Durch Umkrystallisiren der durch abermaliges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säure aus Eisessig wird sie völlig rein in centimeterlangen, flachen, gelblichen Nadeln erhalten, welche, bei 175° partiell sich zersetzend, bei 190° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$
C	71.87	71.64 pCt.
H	5.81	5.47 »
N	7.01	6.96 »

Es gelingt nicht, durch Erhitzen das entsprechende, von dem Einen von uns (loc. cit.) aus Acetophenonaceton und Ammoniak dargestellte Methylphenylpyrrol zu erhalten; unter starker Verkohlung sublimirt ein geringer Theil der Säure in kleinen Blättchen. Sie verhält sich demnach vollkommen anders, wie die noch zu beschreibenden trisubstituirten Carbopyrrolsäuren.

Das Verhalten der Methylphenylpyrrolcarbonsäure steht übrigens in Einklang mit der Eigenschaft des Methylphenylpyrrols unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren, ebenfalls zum Unterschied von den trisubstituirten Pyrrolen Knorr's (loc. cit.).

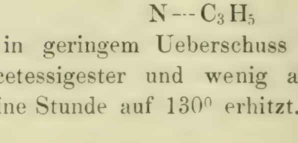
Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester,



Eine concentrirte, wässerige Methylaminlösung wirkt beim Zusammenbringen mit Acetophenonacetessigester unter beträchtlicher Erwärmung auf denselben ein. Nach einigen Stunden scheidet sich eine öldurchtränkte, krystallinische Masse ab. Zur Entfernung des beigemengten Oels wird die rohe Verbindung mit wenig Aether gewaschen, wobei der neue Pyrrolcarbonsäureester in schwach gefärbten, kleinen Krystallen zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether werden hübsche, völlig farblose Blättchen erhalten, welche bei 90° erweichen und bei 112° schmelzen. Die neue Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO_2$
C	73.65	74.07 pCt.
H	7.14	7.00 »
N	5.72	5.76 »

Methylphenylallylpyrrolcarbonsäure,



Allylamin wird in geringem Ueberschuss mit der berechneten Menge Acetophenonacetessigester und wenig absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen

des überschüssigen Allylamins und Alkohols erhielten wir den Methylphenylallylpyrrolcarbonsäureester als dickflüssiges Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der Ester wurde daher in der schon angegebenen Weise verseift.

Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes scheidet sich die Säure in körnig-krystallinischen Massen ab und krystallisirt aus ihrer Lösung in Benzol in prächtig glänzenden, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig lösen und bei 158° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$
N	5.86	5.81 pCt.

Methylphenylallylpyrrol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}\!>C_4H_2N-C_3H_5$,

destillirt beim Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure als farbloses, schön blau fluorescirendes Oel vom Siedepunkt 277—278° über und erstarrt nach kurzer Zeit zu grossen Blättern, die bei 52° schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn und Eisessig in jedem Verhältniss löslich und kann daraus nur äusserst schwierig krystallisirt erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}N$
C	85.00	85.28 pCt.
H	7.55	7.61 »
N	7.21	7.11 »

Methyldiphenylpyrrolcarbonsäureäthylester,

$$\begin{array}{ccc} CO_2H-C & - & CH \\ \| & & \| \\ CH_3-C & & C-C_6H_5. \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & N-C_6H_5 & \end{array}$$

1.5 Theile Anilin werden, in Eisessig gelöst, mit 1 Theil Acetophenonacetessigester kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der neue Ester in Krystallen ab. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt er in kleinen, bei 100° schmelzenden Prismen, die sich in Eisessig und verdünntem Alkohol ziemlich schwer lösen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_2$
N	4.59	4.59 pCt.

Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}\!>\underset{\displaystyle CO_2H}{\overset{}{C_4HN}}-C_6H_5.$$

Diese Säure erhielten wir durch Verseifung ihres Esters und Zerlegung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in Form weisser, krystallinischer Flocken.

Leicht löslich in Eisessig und Benzol, scheidet sich die Verbindung aus ihren Lösungen in kleinen, bei 226° schmelzenden Nadeln ab.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$
C	77.64	77.98 pCt.
H	5.67	5.41 »
N	5.05	5.05 »

Methyldiphenylpyrrol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3} > C_4H_2N - C_6H_5$.

Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure über 226° erhitzt, entwickelt lebhaft Kohlendioxyd unter Bildung des Pyrrols. Durch Destillation im Wasserdampfstrom, in welchem die Verbindung ziemlich schwer flüchtig ist, wurde dieselbe rein, in baumartig verästelten Krystallen erhalten, die sich sehr leicht in Benzol und Ligroïn lösen und daraus in grossen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 84° krystallisiren.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}N$
N	6.26	6.01 pCt.

Methylphenyl-*o*-tolylpyrrolcarbonsäure,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\right> C_4HN - C_6H_4CH_3.$$

Werden gleiche Moleküle Acetophenonacetessigester und *o*-Toluidin in Eisessiglösung zum Kochen erhitzt und einige Stunden stehen gelassen, so scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser ein dickes Oel ab, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Da der Methylphenyl-*o*-tolylcarbopyrrolester im festen Zustande nicht zu existiren scheint, so wurde derselbe verseift und die Säure auf die schon mehrfach erwähnte Art abgeschieden. Sie ist ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 199°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_2$
C	77.95	78.35 pCt.
H	5.95	5.84 »
N	4.97	4.81 »

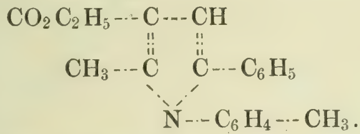
Methylphenyl-*o*-tolylpyrrol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3} > C_4H_2N - C_6H_4 - CH_3$,

entsteht, wenn die entsprechende Carbopyrrolsäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Es destillirt bei 325—328° als schwach gelb gefärbtes, fluorescirendes Oel über, das nach längerem Stehen

blätterig erstarrt. Die Substanz schmilzt bei 44°, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn sehr leicht löslich und kann daraus nur schwierig in Krystallen erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}N$
N	5.62	5.67 pCt.

Methylphenyl-*p*-tolylpyrrolcarbonsäureäthylester,



Berechnete Mengen Acetophenonacetessigester und *p*-Toluidin werden in Eisessig gelöst und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach etwa eintägigem Stehen scheidet sich der Pyrrolester in grossen, blätterigen Krystallen aus. Er krystallisirt in zugespitzten Säulen (aus Benzol-Ligroïn) oder in Blättern (aus Eisessig) und schmilzt bei 115°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$
N	4.56	4.39 pCt.

Methylphenyl-*p*-tolylpyrrolcarbonsäure,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\right\rangle C_4HN - C_6H_4 - CH_3.$$

Diese Säure, aus ihrem Ester durch Verseifung erhalten, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 227°.

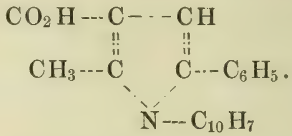
	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_2$
C	78.52	78.35 pCt.
H	5.89	5.84 »
N	4.86	4.81 »

Methylphenyl-*p*-tolylpyrrol, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C_4H_2N - C_6H_4 - CH_3$,

erhielten wir durch Erhitzen der betreffenden Pyrrolcarbonsäure als zähes Oel, dessen Siedepunkt über 350° liegt. Es erstarrt nach kurzer Zeit und schiesst aus verdünntem Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln an. In Ligroïn und Benzol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in hübschen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}N$
N	5.68	5.67 pCt.

Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden berechnete Mengen von Acetophenonacetessigester und α-Naphtylamin im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt. Das ölige Reactionsproduct, welches hauptsächlich aus Methylphenyl-α-naphtylcarbonsäureester besteht, wird, da es nicht zum Krystallisiren zu bringen war, direct mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser gegossen und von unverändertem Naphtylamin durch Filtration getrennt. Aus der Kaliumsalzlösung wird die Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 244°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$
C	80.30	80.73 pCt.
H	5.54	5.20 »
N	4.33	4.28 »

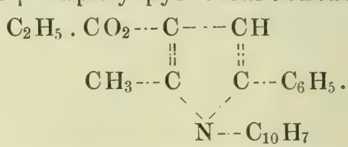
Methylphenyl-α-naphtylpyrrol,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C_4H_2N - C_{10}H_7,$$

entsteht beim Erhitzen der Methylphenyl-α-naphtylcarbopyrrolsäure als dickflüssiges Oel, das über 360° siedet und in Benzol, Ligroïn, Alkohol sehr leicht löslich ist. Es krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 74°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{17}N$
N	4.91	4.95 pCt.

Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäureäthylester,



5 g β-Naphtylamin werden in überschüssigem Eisessig gelöst, zu dieser Lösung 10 g Acetophenonacetessigester zugegeben und einige Minuten zum Kochen erwärmt. Nach zweistündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die nach dem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie mässig löslich sind, gereinigt werden. Wir erhielten so den Ester in hübschen, glitzernden Blättchen, die sich fettig anfühlen und bei 115° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{21}NO_2$
C	80.91	81.12 pCt.
H	6.06	5.91 »
N	3.91	3.94 »

Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>C_4HN - C_{10}H_7.$$

Diese Säure wird wie die übrigen bereits erwähnten Pyrrolcarbonsäuren durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali erhalten. Die Verseifung vollzieht sich nur langsam, wobei sich das Kaliumsalz als voluminöse, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Masse ausscheidet, die auch in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$
N	4.18	4.28 pCt.

Methylphenyl-β-naphtylpyrrol,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C_4H_2N - C_{10}H_7,$$

bildet sich beim Erhitzen der eben erwähnten Säure über ihren Schmelzpunkt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist. In Alkohol, Benzol und Ligroïn leicht löslich, scheidet es sich daraus in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 52° liegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{17}N$
N	4.89	4.95 pCt.

---

515. L. Gattermann und A. Kaiser: Ueber *p*-Chlor-*m*-nitrotoluol und dessen Reductionsproduct.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Nitroderivate des *p*-Chlortoluols finden sich genauere Angaben von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 203), sowie von Engelbrecht (diese Berichte VII, 797) vor.

Ersterer erhielt bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, welches aus Toluol dargestellt war, zwei isomere Mononitroderivate, von denen das α-Derivat einen Siedepunkt von 243° und ein specifisches Gewicht von 1.307 besitzt, während das β-Derivat bei 253° siedet und ein specifisches Gewicht von 1.3259 hat. Beide waren bei — 18° noch

nicht erstarrt. Engelbrecht nitrirte *p*-Chlortoluol, welches aus reinem Toluidin dargestellt war, und erhielt ebenfalls zwei Nitroderivate, von denen das eine (α), bei 152—155° siedend, bei 8—9° schmolz, während die β-Verbindung bei 245—248° siedete und einen Schmelzpunkt von 34—35° zeigte.

Wir gingen aus von dem leicht in grosser Reinheit zu erhaltenden *m*-Nitro-*p*-toluidin, welches nach der von dem Einen von uns veröffentlichten Methode (diese Berichte XVIII, 1483) dargestellt, den Schmelzpunkt 116—117° zeigte, und ersetzten in diesem mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction die Amidogruppe durch Chlor.

Zur Darstellung der dazu erforderlichen Lösung von Kupferchlorür wurden 30 g Kupfervitriol mit 15 g Chlornatrium in 60 g Wasser gelöst, so lange zum Sieden erhitzt, bis sich kein Natriumsulfat mehr ausschied. Zu dieser Lösung wurden dann 125 g rauchende Salzsäure und 30 g Kupfer gesetzt und das Gemisch bis zur Entfärbung zum Sieden erhitzt. Ferner wurden 50 g Nitrotoluidin mit 200 g concentrirter Salzsäure versetzt und hierzu 500 g Wasser hinzugefügt, wodurch das salzsaure Nitrotoluidin zum grössten Theil wieder zersetzt wird. Dieses Gemisch wird nun mit der obigen Kupferchlorürlösung vereinigt und in einem geräumigen Kolben, der mit Steigrohr und Tropftrichter versehen ist, zum Sieden erhitzt. Man lässt dann unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 35 g Natriumnitrit in 150 g Wasser langsam hinzufliessen, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung ein dunkelbraunes Oel abscheidet. Zur Reinigung wurde dasselbe mit Wasserdampf, mit dem es ziemlich leicht flüchtig ist, destillirt und wir erhielten so 45 g eines stark lichtbrechenden und wie die Nitrokohlenwasserstoffe riechenden, goldgelben Oeles, welches fast reines *p*-Chlor-*m*-nitrotoluol darstellte. Dasselbe wurde zur vollständigen Reinigung nach einander mit Natronlauge und Salzsäure zum Zweck der Entfernung etwa entstandenen Nitrokresols, sowie des durch die reducirende Wirkung des Kupferchlorürs entstandenen Chlortoluidins gewaschen und dann einer fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunkt lag bei einem Barometerstand von 745 mm bei 260 bis 261° (Kugel im Dampf). In einer Kältemischung erstarrt es zu gelben Nadeln, welche bei 7° schmelzen. Das specifische Gewicht ist bei 22° auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen = 1.297.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(Cl)$	Gefunden	
N	8.16	8.28 pCt.	0.2621 g gaben bei 28° C. und 750 mm Barometerstand 20.0 ccm Stickstoff.

Diese Ergebnisse stehen in ziemlich gutem Einklange mit denen Wroblewskys, was wenigstens den Siedepunkt und das specifische

Gewicht anbelangt, sind jedoch unvereinbar mit denen Engelbrecht's, in dessen beiden Chlornitrotoluolen doch die beiden einzig möglichen Isomeren vorliegen müssen.

Unterwirft man das Chlornitrotoluol einer Reduction mit Zinn und Salzsäure, so erhält man beim Erkalten des Reactionsgemisches ein in grossen vierseitigen Tafeln krystallisirendes Zinndoppelsalz, welches wegen der leichten Flüchtigkeit der durch partielle Zersetzung des salzsauren Salzes in Freiheit gesetzten Base nicht auf die übliche Weise mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde, sondern aus dem die Base, nachdem das Zinn durch Natronlauge ausgefällt und durch einen Ueberschuss wieder gelöst war, durch Ausäthern gewonnen wurde. Wir erhielten so aus 24 g Nitroverbindung 19 g der Base. Dieselbe wird, da sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln zerfliesslich ist, am besten durch Destillation gereinigt, wonach sie, bei 230° siedend (Barometerstand 758 mm), zu farblosen Krystallblättern erstarrt.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \\ Cl \end{cases}$	Gefunden	
N	9.89	9.83 pCt.	0.2489 g gaben bei 13° C. und 746 mm Barometerstand 21.1 ccm Stickstoff.

Aus Wasser krystallisirt das Chlortoluidin in farblosen, dünnen Blättern, welche bei 29—30° schmelzen. Der Geruch der Base erinnert an Naphtylamin.

Die Base zeichnet sich dadurch aus, dass sie sowohl selbst, sowie auch ihre Salze äusserst leicht flüchtig sind.

Das salzsaure Salz, welches sich beim Versetzen der Base mit concentrirter Salzsäure sofort abscheidet, krystallisirt aus Salzsäure in farblosen Nadeln, die durch Wasser zum Theil wieder in ihre Componenten zerlegt werden.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2, \; HCl \\ Cl \end{cases}$	Gefunden	
HCl	20.51	20.1 pCt.	0.4636 g gaben 0.3668 g Chlorsilber.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus concentrirter Lösung in breiten Nadeln, aus verdünnter in Tafeln. In Wasser ist es leicht löslich.

Die Acetverbindung krystallisirt aus Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

Auch diese Ergebnisse sind unvereinbar mit denen Engelbrecht's, welcher bei der der Reduction der oben erwähnten Chlornitrotoluole zwei Chlortoluidine vom Schmelzpunkt 28° (α) und 18° (β) erhielt, welchen Acetverbindungen von den Schmelzpunkten 139—140° (α) und 130—131° (β) angehören.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

516. L. Gattermann und A. Kaiser: Zur Constitutionsfrage der von meta-substituirten Aminen sich ableitenden Chinolinderivate.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während über die Constitution der von ortho- und para-substituirten Aminen derivirenden Chinolinderivate, natürlich abgesehen von der Frage nach der Natur des Benzol- resp. Pyridinkernes selbst, kein Zweifel herrscht, ist man noch im Unklaren darüber, ob bei metasubstituirten Aminen die Condensation sich nach der zwischen beiden Substituenten befindlichen, zu jedem also in der Orthostellung stehenden Methingruppe hin richtet, oder ob bei derselben das zur Amidogruppe in der zweiten Orthostellung, zum anderen Substituenten jedoch in der Parastellung befindliche Kohlenstoffatom in Angriff gezogen wird. Ein Weg, auf dem diese Frage zu entscheiden war, lag nahe. Man legt eins der beiden fraglichen Kohlenstoffatome durch eine nach erfolgter Condensation wieder entfernbare Gruppe oder ein Atom fest und zwingt so die Condensation nach dem noch freigebliebenen Kohlenstoffatom von bekannter Lage hin. Man beseitigt dann wieder jene Hülfsgruppe oder jenes Atom und erhält so ein von einem metasubstituirten Amin sich ableitendes Chinolinderivat von bekannter Constitution, dessen Vergleichung mit dem aus dem nur *m*-substituirten Amin sich ableitenden dann entscheidet, welche Constitution das letztere besitzt. Wir stellten uns diese Aufgabe für das *m*-Toluchinolin, da damit auch zugleich die Frage für die aus diesem durch Oxydation zu erhaltende Chinolincarbonsäure, und durch diese wieder für das *m*-Cyanchinolin und die *m*-Chinolinsulfosäure entschieden wird. Da es wahrscheinlich gemacht ist, dass die Condensation auf die erstbeschriebene Weise verläuft, so wandten wir ein Metatoluidin an, welches das zur Amidogruppe in der Ortho, zur Methylgruppe in der Para-Stellung befind-

liche Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt enthält. Die Darstellung der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Körper haben wir gerade zu diesem Zwecke unternommen. Wenn uns die Lösung unserer Aufgabe auch noch nicht vollständig gelungen ist, so veröffentlichen wir trotzdem unsere bisherigen Resultate, um uns eine ungestörte Fortführung der Arbeit zu sichern.

Zur Condensation erhitzten wir 9 g des oben beschriebenen Chlortoluidins mit 5 g Nitrobenzol, 16 g Glycerin und 15 g concentrirter Schwefelsäure 6 Stunden lang bis zum schwachen Sieden. Nachdem dann aus dem sauren Reactionsgemisch das unangegriffene Nitrobenzol durch Wasserdampf entfernt war, machten wir die Flüssigkeit alkalisch und trieben das Chlortoluchinolin mit Wasserdampf über. Vom ersten Tropfen an condensirte sich dasselbe im Kühlrohr zu farblosen Krystallnadeln, während nicht die geringste Menge Chinolins trotz der Anwendung von Nitrobenzol beobachtet wurde. Durch Abfiltriren der Krystalle und Ausäthern der wässrigen Mutterlaugen erhielten wir so 7 g reines Chlortoluchinolin.

Eine Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10}H_8NCl$		Gefunden	
N	7.89	7.95 pCt.	0.2611 g gaben bei 23° C. und 753 mm Barometerstand 18.6 ccm Stickstoff.

In Aether, Alkohol und Benzol ist dasselbe leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen Nadeln. Aus Wasser erhält man es in schönen Nadeln, welche bei 49° schmelzen. Der Geruch der Base ist dem des Chinolins sehr ähnlich. Die einfachen Salze sind zu leicht löslich, als dass sie zur Charakterisirung der Base dienen könnten, wohl aber zeichnen sich die Doppelsalze durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Quecksilberdoppelsalz, welches auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu dem salzsauren Salz sofort ausfällt, krystallisirt aus Wasser in prächtigen breiten Nadeln oder Tafeln. Eine Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Berechnet für $C_{10}H_8NCl, HCl; HgCl_2$		Gefunden	
Hg	41.24	41.29 pCt.	0.4472 g gaben 0.2142 g Quecksilbersulfid.

Das Pyrochromat, durch Zusatz von Kaliumpyrochromat zu dem schwefelsauren Salz dargestellt, krystallisirt aus Wasser in orangegelben Nadeln, welche am Lichte bald eine schmutzigbraune Farbe annehmen.

Das Platindoppelsalz bildet in Wasser schwer lösliche gelbbraune Tafeln oder breite Nadeln, deren Analyse ergab:

Berechnet für $(C_{10}H_8NCl . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden	
Pt	25.42	25.31 pCt.	0.4346 g hinterliessen nach dem Glühen 0.110 g Platin.

Das Pikrat krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in Form von grossen bräunlichgelben Tafeln, die nach dem Abfiltriren in Folge molekularer Veränderung trübe werden. Manchmal bilden sich auch gelbe Nadeln, welche sich ebenfalls, zuweilen schon innerhalb der Mutterlauge, umlagern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 172°.

Zur Entfernung des Chlors erhitzten wir dann nach dem Vorgange von Baeyer unsere Base mit dem 25fachen Gewichte Jodwasserstoff-Eisessig 8 Stunden auf 250°. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Entfernung des Jodes alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, wobei ein schwach gelblich gefärbtes Oel überging, welches in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Behufs Vergleichung desselben mit dem Skraup'schen *m*-Toluchinolin führten wir dasselbe in das schwerlösliche Pikrat über. Dasselbe schmilzt bei 208—209°, während Skraup 206° (uncorrig.) angiebt, ist jedoch nicht so unlöslich in Alkohol wie das von Skraup beschriebene und lässt sich in glänzenden, intensiv gelben Nadeln erhalten. Auch ein in schönen orangegelben Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz, wie Skraup es für das *m*-Toluchinolin beschreibt, haben wir aus dem Oel darstellen können; da alle diese Derivate jedoch noch eine genaue Untersuchung erfordern, so enthalten wir uns vor der Hand noch einer bestimmten Ansicht über die Identität resp. Nichtidentität und hoffen hierüber bald genaue Angaben machen zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

517. L. Gattermann und E. Wrampelmeyer: Ueber *p*- und *m*-Phenylencyanat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Analogie der von Hentschel in diesen Berichten XVII, 1284 veröffentlichten Darstellungsmethode des Phenylcyanats stand zu erwarten, dass bei der Einwirkung des Phosgens auf die salzsauren Salze von Diaminen Phenylencyanate entstehen; eine Annahme, die unsere Versuche durchaus bestätigten. Leitet man über salzsaures *p*-Phenylendiamin, welches in einem Paraffinbade auf 200—250° erhitzt wird, einen kräftigen Strom Phosgengas, so setzen sich nach kurzer Zeit an den kälteren Theilen des Apparates farblose Nadeln

ab. Durch mehrmalige Sublimation gereinigt, zeigten dieselben den constanten Schmelzpunkt 91°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 16.31 pCt. Stickstoff, während Phenylencyanat 16.50 pCt. Stickstoff verlangt. Der Siedepunkt wurde bei einem Barometerstande von 745 mm bei 231° gefunden (Kugel in Dampf). Eine Dampfdichtebestimmung nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode im Anthracendampfe ausgeführt ergab D = 5.79, während die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} N=CO \\ N=CO \end{matrix}$ D = 5.54 verlangt. Nach den vorliegenden Beobachtungen scheint das Phenylencyanat ähnlich wie die Essigsäure und andere Säuren dieser Reihe sehr schwer zu vergasen, so dass eine bedeutend über dem Siedepunkt gelegene Temperatur bei der Dampfdichtebestimmung angewandt werden muss. So lieferten die Bestimmungen im Diphenylamindampfe zu grosse Werthe, welche jedoch keinen Zweifel über die Molekulargrösse aufkommen liessen, während erst bei Anwendung von Anthracen befriedigende Resultate erzielt wurden.

Das Phenylencyanat verhält sich dem Phenylcyanat äusserst ähnlich; während die feste Substanz einen kaum merklichen Geruch besitzt, übt der Dampf derselben genau jenen charakteristischen Reiz auf Nase und Augen aus wie das Phenylcyanat. Auch dieser Körper hält leicht Salzsäure zurück, die selbst durch häufige Destillation bis auf die letzten Reste nicht zu vertreiben ist. Die grösste Aehnlichkeit besteht jedoch zwischen ihrem chemischen Verhalten; so entstehen: mit Ammoniak *p*-Phenylendiharnstoff, mit Anilin Diphenyl-*p*-Phenylendiharnstoff, mit substituirten Aminen substituirte Harnstoffe, mit Acetamid Diacetyl-*p*-Phenylendiharnstoff, kurz, alle jene analogen Verbindungen wie sie in gleicher Weise das Phenylcyanat bildet. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol erhält man das *p*-Phenylenurethan, welches aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 193° krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab 11.31 Proc. N, während die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} NH . COOC_2H_5 \\ NH . COOC_2H_5 \end{matrix}$ 11.11 pCt. verlangt.

Neben dem Phenylencyanat entsteht bei der Reaction noch ein zweiter Körper recht unhandlicher Natur, welcher nicht mit übersublimirt. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird sich voraussichtlich als *p*-Phenylenharnstoff erweisen.

Wir haben dann Phosgen auf *m*-Phenylendiamin-Chlorhydrat einwirken lassen und erhielten so das *m*-Phenylencyanat, welches der *p*-Verbindung ähnlich ist, jedoch nicht mit derselben Leichtigkeit zu entstehen scheint. Auch hierbei hinterbleibt in ziemlich bedeutender Menge ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, welcher bislang noch nicht näher untersucht ist.

Wir beabsichtigen noch weitere Dicyanate, sowie auch das Einwirkungsproduct des Phosgens auf salzsaures Phenylhydrazin darzustellen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

518. H. Tesmer: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf Polyhydroxylverbindungen.

(Eingegangen am 13. October.)

In Heft 4 (S. 968) dieses Jahrgangs der Berichte theilte ich einige, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann ausgeführte Untersuchungen über Einwirkung von Phenylcyanat auf die Polyalkohole mit. Dieselben hatten ergeben, dass Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit und Chinovit mit Phenylcyanat in ganz ähnlicher Weise reagiren, wie A. W. Hofmann dies für die monohydrischen Alkohole nachgewiesen hat.

Für die Chinovitverbindung konnte ich damals noch keine zwischen den Verbindungen mit 2 und 3 Molecülen Phenylcyanat völlig entscheidenden Zahlen angeben; mit reinerer Substanz angestellte Analysen haben zu Gunsten der Zusammensetzung:

Triphenylcarbaminchinovit, $C_6H_9O(O.CO.NHC_6H_5)_3$

entschieden.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_9O(O.CO.NHC_6H_5)_3$
C	64.16	64.16 pCt.
H	5.89	5.34 »
N	8.12	8.31 »

Ich habe nun diese Versuche weiter ausgedehnt und möchte im Folgenden kurz über die gewonnenen Resultate berichten.

Pentaphenylcarbaminquercit, $C_6H_7(O.CO.NHC_6H_5)_5$.

Quercit reagirt mit siedendem Phenylcyanat nicht; erst beim 2stündigen Erhitzen der Componenten im Rohr auf ca. 165° erhält man als Reaktionsproduct eine schwach gelbliche, durchsichtige und zähe Masse, die sich beim Behandeln mit Benzol vollkommen in demselben löst.

Die Benzollösung scheidet beim Eintragen in Petroläther weisse, amorphe Flocken aus, die durch mehrfach zu wiederholendes Lösen

in Benzol und Fällen mit Petroläther weiter gereinigt werden. Das Fällen muss dabei langsam und unter stetem Umrühren erfolgen, da sich die Verbindung sonst leicht harzig ausscheidet. Man erhält so eine weisse, amorphe, äusserst leichte Masse vom unscharfen Schmelzpunkt 120—140°, die mit allen Lösungsmitteln zerfliesst und nur in Petroläther unlöslich ist.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_7(OCONHC_6H_5)_5$
C	64.45	64.82 pCt.
H	5.27	4.87 »
N	9.02	9.21 »

Mit Baryt (auf 1 Th. 3 Th. Barythydrat und 9 Th. Wasser) im Rohr auf 150° erhitzt zerfällt die Verbindung anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und Quercit.

Phenylcarbaminsaccharin,
$(C_6H_7O_2)(O.CO.NHC_6H_5)_3 + C_6H_5N.CO$.

Saccharin reagirt mit Phenylcyanat ebenfalls erst bei 2stündigem Erhitzen im Rohr auf 165°. Das Rohr zeigt geringen Druck von Kohlensäure und eine schwach gelbliche, in Nadeln krystallisirte Masse, die zur Entfernung des überschüssigen Phenylcyanats mit Benzol gewaschen wird; das unangegriffene Saccharin und etwa gebildeter Diphenylharnstoff werden durch Auskochen mit Wasser und Alkohol entfernt. Das so erhaltene Produkt wird aus Aceton umkrystallisirt, indem man es in einer grösseren Menge dieses Lösungsmittels löst, zu der heissen Lösung heisses Wasser bis zur Trübung giebt, letztere durch erneuten Acetonzusatz zum Verschwinden bringt und den Acetonüberschuss durch Kochen bis zur beginnenden Ausscheidung verjagt.

Auf diese Weise erhält man die Saccharinverbindung in schönen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die im Capillarrohr zwischen 230 und 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Benzol und Alkohol, etwas leichter löslich in Aceton und sehr leicht löslich in heissem Anilin, von welchem die Verbindung beim Kochen nicht verändert wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen[1]):

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	63.39	63.72	63.86	63.60 pCt.
H	5.21	5.07	5.09	5.08 »
N	8.53	—	8.57	— »

[1]) Die 4 Analysensubstanzen rührten von getrennten Darstellungen her; I war nicht umkrystallisirt.

Ber. für $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5NCO$

C	63.95 pCt.
H	4.70 »
N	8.77 »

Obige Zahlen sprechen für eine Verbindung von einem Molekül Saccharin mit 4 Molekülen Phenylcyanat.

Da nun das Saccharin nur 3 Hydroxyle besitzt, so ist das 4. Mol. Phenylcyanat offenbar an die Lactonbindung getreten, etwa nach folgendem Schema, worin Ph den Phenylcarbaminsäurerest

$$CO . NHC_6H_5$$

bedeutet.

$CH_2(OH)$---CH---CH(OH)---C(OH)---CH_3
O ———— CO

Saccharin,

$CH_2(OPh)$---CH---CH(OPh)---C(OPh)---CH_3
O---CO---NC_6H_5---CO

Behufs Gewinnung einer weiteren Stütze für die angegebene Zusammensetzung der Saccharinverbindung, wurde eine Zerlegung der letzteren mittels ammoniakalischen Chlorbaryums quantitativ durchgeführt, und die aus der Zersetzung der Phenylcyanatreste resultirende Kohlensäure als $BaCO_3$ gewogen wurde. 0.3842 g der Verbindung wurden im Rohr aus schwer schmelzbarem Glase zunächst mit wenig Alkohol angefeuchtet, um sie benetzbar zu machen, und mit einem Ueberschuss gesättigter ammoniakalischer Chlorbaryumlösung 5 Stunden gegen 200^0 erhitzt.

Das Gewicht des ausgeschiedenen $BaCO_3$ betrug 0.4746 g = 123.5 pCt. Berechnet = 123.5 pCt.

Mit Baryt im Rohr auf $160—170^0$ erhitzt wird die Verbindung anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und saccharinsaures Baryum zerlegt. Letzteres bildete eine spröde glasartige Masse, welche durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure Saccharin ergab.

Phenylcarbaminmetasaccharin,

$(C_6H_7O_2)(OCONHC_6H_5)_3 + C_6H_5N . CO.$

Metasaccharin bildet beim Erhitzen mit Phenylcyanat im Rohr auf 165^0 ein sprödes, durchsichtiges, gelbliches Produkt. Dasselbe wird schnell mit Benzol verrieben, digerirt, abfiltrirt und ausgewaschen. Der voluminöse, gallertartige Rückstand wird nach dem Absaugen auf Porcellan mit Wasser ausgekocht, in Alkohol gelöst und zu der heissen Lösung heisses Wasser bis zur Trübung gegeben.

Beim Erkalten scheidet sich eine weisse, voluminöse, etwas gallertartige Masse aus, die bei 120° getrocknet ein amorphes, weisses Pulver bildet. Dasselbe wird im Capillarrohr bei 205° weich und ist bei 210° geschmolzen; in den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Die Analyse ergab dieselben Zahlen wie für die Verbindung aus dem gewöhnlichen Saccharin.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. f. $C_6H_{10}O_5 + 4C_7H_5NO$
C	63.45	63.78	63.95 pCt.
H	5.13	5.26	4.70 »
N	8.49	—	8.77 »

Mit Baryt im Rohr wird die Verbindung anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und metasaccharinsaures Baryum zerlegt.

Phenylcarbaminisosaccharin, $(C_6H_7O_2)(OCONHC_6H_5)_3 + C_6H_5N.CO$.

Darstellung und Reinigung wie beim Metasaccharinprodukt. Rohrinhalt, hier etwas zähe, bildet getrocknet ein amorphes, weisses Pulver, das im Capillarrohr gegen 180° weich wird und bei 181° geschmolzen ist; in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Zusammensetzung wie bei den andern Saccharinverbindungen:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_{10}O_5 + 4C_7H_5NO$
C	63.85	63.95 pCt.
H	5.09	4.70 »
N	8.58	8.77 »

Mit Baryt im Rohr bei 150° wird es in Kohlensäure, Anilin und isosaccharinsaures Baryum zerlegt.

Pentaphenylcarbaminquercetin, $C_{24}H_{11}O_6(OCONHC_6H_5)_5$.

Bildung erst beim Erhitzen von Quercetin und Phenylcyanat im Rohr auf 160°. Der Rohrinhalt, eine schwach gelbliche, theilweise dunklere, amorphe Masse, wird zur Entfernung des überschüssigen Phenylcyanats mit Benzol ausgewaschen und das unangegriffene Quercetin durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entfernt. Die zurückbleibende Verbindung ist eine ganz schwach gelbliche amorphe Masse, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei 200—205° schmilzt.

Von kochendem Anilin wird sie unter Zersetzung gelöst, beim Erkalten scheiden sich Nadeln von Diphenylharnstoff aus. Kochendes Alkali löst die Verbindung unter Abspaltung von Anilin, doch konnte aus der alkalischen Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Säure kein Quercetin gefällt werden; dieselbe blieb vollkommen klar; auch bei der Spaltung mittels Anilin wurde kein Quercetin erhalten. Eine

Zerlegung in Quercetin, Anilin und Kohlensäure gelang erst mit Baryt im Rohr bei 170⁰; indessen verläuft auch diese Spaltung nicht glatt. Bei einem quantitativen Versuch, sie zur Entscheidung über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung zu benutzen, wurde nur ungefähr die Hälfte der verlangten Quercetinmenge erhalten.

Die Analysen, welche mit Substanzen von verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, ergaben auf ein Additionsproduct mit 5 Mol. Phenylcyanat gut stimmende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. f. $C_{24}H_{16}O_{11} + 5C_7H_5NO$
C	65.49	65.62	65.86 pCt.
H	4.30	4.27	3.83 »
N	6.55	6.53	6.51 »

Diphenylcarbaminflavopurpurin, $C_{14}H_6O_3(O.CO.NHC_6H_5)_2$.

Zur Darstellung werden Flavopurpurin und Phenylcyanat im Rohr mehrere Stunden auf 165⁰ erhitzt. Nach Fortnahme des überschüssigen Phenylcyanats durch Benzol wird das Product mehrmals mit Alkohol, darauf mit Eisessig und zuletzt wieder mit Alkohol ausgekocht. Die so rein erhaltene Verbindung bildet gelbliche, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinende Blättchen, die unlöslich in allen Lösungsmitteln sind. Kochendes Anilin löst sie unter Zerlegung in Flavopurpurin und Diphenylharnstoff. Alkali löst die Verbindung nur unter Zerlegung in Kohlensäure, Anilin und Flavopurpurin. Diese Spaltung verläuft so glatt, dass sie zur Entscheidung über die Zusammensetzung benutzt werden konnte.

0.7516 g Substanz lieferten 0.3884 g stickstoff- und aschefreies Flavopurpurin = 51.7 pCt.

Berechnet für $C_{14}H_6O_3(OCONHC_6H_5)_2$ = 51.8 pCt.

Diese Zusammensetzung wird auch durch die Analyse bestätigt:

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_6O_3(O.CO.NHC_6H_5)_2$
C	67.66	68.01 pCt.
H	3.84	3.64 »
N	5.44	5.66 »

Es ergiebt sich hieraus, dass das Phenylcyanat gegen polyhydroxylirte Verbindungen in zahlreichen Fällen so wirkt, dass es sich in einer der Zahl der Hydroxyle gleichen Anzahl von Molekülen zu den Verbindungen hinzuaddirt, ohne dass indessen diese Zahl in allen Fällen erreicht würde.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

519. P. Rischbiet und B. Tollens: Ueber Raffinose oder Melitose aus Melasse, Baumwollensamen und Eucalyptus-Manna.

[Mitgetheilt von B. Tollens.]
(Eingegangen am 13. October.)

a. Raffinose aus Melasse und Baumwollsamen.

Im ersten Hefte dieses Jahrganges der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft habe ich auf S. 26 ff. eine Mittheilung über einen aus Melasse zu isolirenden Zucker von hoher Polarisationskraft gebracht, in welcher Mittheilung ich auf die Uebereinstimmung der Eigenschaften dieses Zuckers mit denen der 1876 von Loiseau hergestellten und bis zu meiner Publikation kaum beachteten Raffinose[1]) und mit denen von Ritthausen's und Böhm's Zucker aus Baumwollsamen aufmerksam gemacht habe.

Hierdurch war die in der Melasse lange gesuchte Substanz, welche unbekannterweise mit dem Namen »Pluszucker“ bezeichnet wurde, mit einem Schlage definirt und die Frage des sog. Pluszuckers zu einer bestimmt greifbaren gemacht[2]).

Nach meiner Mittheilung sind andere erschienen, in welchen meine Resultate völlig bestätigt wurden[3]), und es sind Erweiterungen gewonnen, indem Loiseau[4]) angegeben hat, dass die Kälte die Abscheidung der Raffinose aus Melasse bewirkt, und Scheibler[5]) eine bestimmte Methode gefunden hat, die Raffinose aus Zuckerproducten nach Willkür zu gewinnen.

Ich habe selbstverständlich den Gegenstand verfolgt und zwar in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Rischbiet, so schnell es die Natur des Gegenstandes und unsere Zeit erlaubten, und einen Theil der damals erlangten Resultate haben wir als vorläufige Notiz der General-

---

[1]) Ich habe früher einmal auf die Möglichkeit des Vorkommens von Raffinose im Rohrzucker aufmerksam gemacht (s. Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs 28, S. 897).

[2]) Als höher als Rohrzucker polarisirend, somit als »Pluszucker« fungirend können übrigens noch andere Stoffe der Melasse angesprochen werden, z. B. das Saccharin, auf welches v. Lippmann aufmerksam gemacht hat (s. Vereinszeitschr. 30, S. 1111).

[3]) S. bes. v. Lippmann, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. d. d. R., Bd. 35, S. 257. 589, ferner Pellet u. Biard.

[4]) Chemiker-Zeitung 1885, No. 54, S. 966 das. nach Journ. de fabr. de sucre 1885, Bd. 26, S. 22.

[5]) Diese Berichte XVIII, 1409. Scheibler's neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. XIV, S. 258.

versammlung des Vereins für Zucker-Industrie in Magdeburg [1]) eingesandt, woselbst von Hrn. Dr. v. Lippmann am 21. Mai ein Auszug unserer Mittheilungen vorgetragen ist.

Ich glaubte, dass wir infolge dieser Mittheilungen würden ruhig weiterarbeitend die Vergleichung und weitere Feststellung der Eigenschaften von Raffinose aus Melasse und Baumwollsamen feststellen und in ausführlicher Abhandlung publiciren können.

Nun ist jedoch im 11. Hefte dieser Berichte S. 1779 eine Abhandlung von Scheibler [2]) erschienen, nach welcher von Scheibler Zucker aus Melasse und aus Baumwollensamen untersucht worden sind und zwar genau auf dieselbe Weise wie von uns. Scheibler hat unsere Angaben, wie zu erwarten war, völlig bestätigt und kommt nur in Hinsicht auf die abzuleitende Formel zu einem etwas anderen Resultate, da er nicht die von Ritthausen aufgestellte und auch von mir früher bevorzugte Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, sondern $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ für richtig hält, indem er den experimentell gefundenen Wassergehalt von etwa 15 pCt. als maassgebend betont.

Infolge von Scheibler's Publication sehe ich mich zu kurzer Mittheilung einiger der vor kurzem gewonnenen neuesten Resultate genöthigt, indem ich mir reservire, über die gesammte Untersuchung in ausführlicher Abhandlung zu berichten, auf welche ich hiermit verweise, indem ich die mit Rischbiet gewonnenen Resultate jetzt nur in grossen Zügen mittheile.

Rischbiet und ich haben während des Frühjahrs und Sommers Raffinose beider Herkunft (über die verarbeiteten Mengen s. u.) untersucht, haben sie getrocknet, polarisirt u. s. w. und völlige Identität constatirt. (α) D hat sich zu $104 - 104^1/_2{}^0$ erwiesen und nach kurzem Erwärmen mit etwas Säure zu $48-49^0$. Die Raffinose gährt mit Hefe sehr leicht und liefert, wenn auch etwas langsamer doch annähernd ebensoviel Alkohol wie die entsprechende Menge Rohrzucker. Die aus Lösungen von Raffinose und Rohrzucker gewonnenen spitzen Krystalle von z. Th. grosser Schönheit sind von Hrn. Dr. Rinne krystallographisch untersucht worden. Rischbiet und ich haben durch langes Erhitzen von Raffinose mit Säure Lävulinsäure erhalten, abgeschieden und analytisch nachgewiesen, wir haben die wie beim Rohrzucker nur langsam entstehende Phenylhydrazinverbindung hergestellt, wir haben das Reductionsvermögen der durch kurzes Erwärmen mit Säure invertirten Raffinose gegen Fehling'sche Lösung

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. u. s. w. Bd. 35, S. 590; s. a. D. Zucker-Industrie und Chemiker-Zeitung 1885, No. 47, S. 838.

[2]) S. Scheibler's neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. XV, S. 32.

bedeutend geringer als dasjenige der Dextrose gefunden u. s. w. und werden dies bald ausführlich mittheilen.

Der Wasserverlust der Raffinose ist bei sehr vorsichtigem Trocknen zuletzt bei 70—80° 14.5—15 pCt., wie es die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ verlangt, bei etwas längerem Trocknen bei gegen 100° jedoch auch mehr, so dass man je nach der Art des Trocknens zu recht verschiedenen Formeln gelangen kann. An feuchter Luft nimmt vorsichtig entwässerte Raffinose genau das verlorene Wasser wieder auf, wobei sie glasig zerfliesst, nach dem Auflösen in Wasser jedoch wieder gut krystallisirt.

Mit Natron und Alkohol gaben beide Raffinosen trockne Natriumderivate, in welchen bei doppelter Fällung 6—7 pCt. Natrium enthalten sind; und dies ist, wie man sieht, annähernd dasselbe, was die aus dem Rohrzucker bei entsprechender Behandlung entstehende Natriumverbindung [1]) enthält, und was die Formeln $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ (6.32 pCt.) oder $C_{12}H_{22}O_{11}$, $NaOH$ (6.02 pCt.) verlangen. Somit würde die Formel der Raffinose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ sein. Nun haben wir aber auch gesucht, noch auf andere Weise zu einem Urtheile über die Molekulargrösse der Raffinose zu gelangen, nämlich durch Bestimmung der aus derselben mit Salpetersäure entstehenden Schleimsäure.

Bekanntlich liefert Raffinose, wie ich es früher schon angegeben habe, Schleimsäure (wie es auch Berthelot für Melitose gefunden hat) und zwar in ganz bestimmter Menge [2]). Rischbiet hat in verschiedenen Versuchen 22—23 pCt. Schleimsäure erhalten, und ich habe diese Versuche in der letzten Zeit wiederholt und völlig bestätigt gefunden. Wenn man auf die Art, wie Kent [3]) und ich beim Milchzucker verfahren sind, arbeitet, nämlich Bechergläser von bestimmter Grösse anwendet und je 5.5 g Raffinose (resp. 5 g Galactose, Milchzucker oder Gemenge von Glycosen) mit 60 ccm Salpetersäure von 1.15 specifischem Gewichte im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit auf circa ein Drittel reducirt ist, erhält man, wie ich in zahlreichen Versuchen wieder bestätigt habe, aus Galactose 74—77 pCt., aus Milchzucker 36—38 pCt., aus Gemengen von Galactose oder Milchzucker mit Dextrose die sich für die vorhandenen Mengen Galactose oder Milchzucker berechnenden Quantitäten und aus Raffinose 22 bis 23 pCt. bei 100° getrockneter Schleimsäure.

---

[1]) Pfeiffer und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 210, 297, woselbst weitere Citate.

[2]) Dies lässt sich vielleicht zur analytischen Bestimmung verwerthen, die bez. von R. Creydt begonnenen Versuche sind noch nicht zu bestimmtem Resultate gelangt.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 227, 223.

22—23 pCt. Schleimsäure sind nun nicht mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, wohl aber genau mit $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ zu vereinigen, wenn man annimmt, dass eine Galactosegruppe $C_6H_{12}O_6$ darin vorhanden ist, resp. mit Säuren daraus entsteht, denn diese muss, wie die zahlreichen Versuche mit Gemengen gezeigt haben, ebenso wie die Galactose selbst circa 75 pCt. Schleimsäure liefern, und folglich liefern 180 Galactose, d. h. die in 594 (dem Molekulargewicht $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$) enthaltene Menge 135 Schleimsäure, letztere entstehen also aus 594 Raffinose, was 22.7 pCt. ausmacht.

Wenn somit die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ hierdurch bestätigt zu werden scheint, so steht dieser Formel doch ausser anderen Bedenken die oben angegebene Zusammensetzung des Natriumderivates entgegen, welche wohl auf Formeln mit 12 C und ferner (unter Annahme von resp. 2, 3, 4 Atome Natrium auf grössere Complexe) auf solche mit 24 C, 36 C u. s. w. schliessen lässt, aber nicht auf $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, da diese letztere mit 1 Atom Natrium 4.23—4.37 pCt. Natrium, mit 2 Atom Natrium 7.88—8.38 pCt. Natrium verlangt. Manches, so die Beobachtung, dass, obgleich Raffinose in der Wärme so ausserordentlich löslich in Wasser ist, sie sich doch mit kaltem Wasser nur langsam löst und langsam wieder krystallisirt, während der Rohrzucker z. B. fast augenblicklich im Wasser schmilzt, deutet dagegen darauf, dass die Formel eine grössere sein muss, so dass Raffinose sich den höher in der Reihe stehenden Stoffen, wie z. B. Amylodextrin oder Inulin nähert, welche sich ähnlich verhalten.

Somit scheint mir, dass die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ noch nicht so sicher steht, wie Scheibler annimmt, dass sie vielmehr wahrscheinlich vergrössert werden muss und zwar zu $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$, worin sowohl C_{12} als auch C_{18} enthalten sind, und diese Formel entspricht allen bis jetzt bekannten Thatsachen, denn sie genügt dem am häufigsten gefundenen Wassergehalte von 15 pCt., der Schleimsäureausbeute von 22—23 pCt., dem Natriumgehalte (unter Annahme von 3 Natrium auf obigen Complex), ferner kann man mit Leichtigkeit die specifische Drehung der invertirten Raffinose aus ihr ableiten, wenn man verschiedene Glycosen, wie Galactose, Lävulose (s. u.), Dextrose und eine Dextran- oder Dextringruppe (vielleicht auch Lactosin [1]) oder Galactan) in die Rechnung einführt.

Die Dextran- oder Dextringruppe wird, so lange sie vorhanden ist, das Krystallisiren der Inversionsproducte hindern und bei fortgesetztem Erwärmen der Raffinose mit Säure in weniger hoch drehende Glycosen zerfallen, wie dies in der That die fortschreitende Verminderung der specifischen Drehung bis auf, wie ich gefunden, circa 20° anzeigt.

---

[1]) s. Arthur Meyer, diese Berichte XVII, S. 685.

Wie ich gefunden habe, entstehen bei längerem Erhitzen von Raffinose mit Säure gut in messbaren 6seitigen Tafeln krystallisirende Producte (wahrscheinlich Galactose), deren Studium ich mir vorbehalte.

In der kurze Zeit invertirten Raffinose ist linksdrehender Zucker enthalten, wie ich mit Sicherheit constatirt habe, denn durch sechsmaliges Auskochen des concentrirten Syrups mit absolutem Alkohol, Abgiessen der Auszüge und Versetzen derselben mit Aether erhielt ich neben einem gummiartigen Auskochrückstande und einer gleichfalls festen, durch Aether abgeschiedenen zerfliesslichen Substanz aus der ätherisch-alkoholischen Lösung einen deutlich süssschmeckenden, Fehling'sche und Barfoed'sche Lösung stark reducirenden Syrup, welcher sich mit Natron gelb färbt und die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links dreht, also die Eigenschaften der Lävulose besitzt.

Mit Natriumamalgam liefert invertirte Raffinose neben viel Syrup oder Gummi einen gut krystallisirten, bei 185—188^0 schmelzenden Körper (Dulcit schmilzt bei 186^0), mit dessen Studium ich beschäftigt bin.

Es ist jetzt die Aufgabe, die Galactose, sowie die sonstigen in der Raffinose enthaltenen Kohlenhydrate (eventuell nach Zerstörung der Lävulose) zu trennen, und ich hoffe, bald näher darüber zu berichten, da ich von den über 400 g Baumwollzucker, welche Rischbiet, Jahns[1]) und ich aus circa 120 Pfund Baumwollsamenmehl hergestellt haben, noch über 200 g besitze.

Aus dem oben Angeführten folgt, dass die Raffinose ein complicirt zusammengesetzter Körper ist. Es sind in ihr Gruppen vorhanden, welche verschiedenen der vier Reihen angehören, welche wir jetzt in den einfachen Kohlenhydraten kennen, und sie wird als Beweis dienen können, dass die Kohlenhydrate, welche die Natur liefert, ähnlich wie dies für die Lecithine nachgewiesen ist, Verbindungen der verschiedensten einfachen Componenten sein können, wie es u. A. von Bauer[2]) für die amorphen, bisher als Gummi oder Pflanzenschleim zusammengeworfenen Stoffe betont worden ist. Die Gruppen der Dextrose, Lävulose, Galactose, Arabinose mögen in den Kohlenhydraten der Natur in den verschiedensten Verhältnissen vorhanden sein.

b. Melitose aus Eucalyptusmanna von B. Tollens.

Hr. Baron Dr. F. v. Müller in Melbourne hat die grosse Güte gehabt, mir eine Probe Manna von Eucalyptus viminalis zu senden,

---

[1]) Wir sind Hrn. Apotheker Jahns hier sehr dankbar für die vortreffliche Ausführung der Extraction des Baumwollsamenmehles mit Spiritus, deren Product Hr. Jahns uns zur Reinigung übergeben hat. Auf diese Weise ist die Herstellung des Materiales ausserordentlich erleichtert worden.

[2]) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 30, 367.

jener interessanten Substanz, welche von Thomson, Virey, und besonders von Johnston und Berthelot untersucht worden ist, und über welche man in dem grossen Werke von F. v. Müller (Eucalyptographia 10th. decade Eucal. vimin.) eine Zusammenstellung der darüber vorhandenen Notizen findet. Dort ist eingehend das Vorkommen, die Art der Absonderung in Folge von Stichen der die Bäume umschwärmenden Insekten (Cicada moerens) u. s. w. beschrieben.

Die mir gesandte Probe ist seit 1867 im technologischen Institute in Melbourne aufbewahrt worden und betrug $22^1/_2$ g.

Trotz der nicht bedeutenden Quantität ist es mir möglich gewesen, durch Anwendung der beim Reinigen von Traubenzucker u. s. w. erprobten Methoden schneeweisse reine Melitose daraus zu gewinnen.

20 g der Eucalyptusmanna gaben nach zweimaligem Schmelzen mit wenig Wasser und Pressen und nachfolgendem Umkrystallisiren aus 66 procentigem Alkohol mit Thierkohle und viertägigem Trocknen an der Luft $10^1/_2$ g schön weisse Melitose, welche bei sehr vorsichtigem Trocknen, zuletzt bei 82°, 14.67 pCt. an Gewicht verlor.

3.087 g dieses Productes in Wasser zu 31.5743 g Lösung von $d\,\frac{20}{4}$ 1.03172 gebracht, drehten im 200 mm Rohr des grossen Landolt-Laurent'schen Apparates 21.055°, im 200 mm Rohr des Schmidt & Haensch'schen Quarzkeilhalbschattenapparate 60.7 Scalentheile.

Hieraus folgt eine specifische Drehung von resp. 104.44° und 104.17°. Eine andere Lösung von 4.938 g zu 50.0595 ccm bei 20° gab im Durchschnitt 104.00° für $(\alpha)D$.

Folglich besitzt die Melitose aus Eucalyptusmanna dieselbe specifische Drehung wie die Raffinose aus Melasse und aus Baumwollsamen, es ist also die Differenz, welche zwischen Berthelot's Angaben über die specifische Drehung der Melitose und den für Raffinose gefundenen Zahlen vorhanden war und nicht ignorirt werden konnte, gefallen, und die Meinung Ritthausen's, Melitose und Raffinose seien identisch, ist durch obiges als richtig erwiesen worden. So sind also, da auch die übrigen Eigenschaften [1]) der beiden Substanzen die gleichen sind, die Namen Raffinose und Melitose gleichwerthig, so dass man jetzt das Recht hat, zu dem alten Namen Melitose zurückzukehren.

---

[1]) Eine noch vorhandene Differenz bildet die Angabe Berthelot's, dass Melitose beim Gähren nur zur Hälfte in Alkohol und Kohlensäure übergehe, und die andere Hälfte als Eucalyn zurückbleibe, während Raffinose nach den Untersuchungen von Rischbiet und mir mit Hefe fast vollständig in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Doch können die bei Gährungsversuchen leicht vorkommenden Unregelmässigkeiten hier wohl die Resultate Berthelot's getrübt haben, wenigstens möchte ich bis zur Wiederholung der Gährungsversuche mit Eucalyptusmelitose kein Gewicht auf diese Differenz legen.

520. H. Noerdlinger: Ueber das Bicuhybafett (Myristica bicuhyba seu officinalis Mart.)

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem mir soeben zugekommenen Heft 13 dieses Jahrgangs der »Berichte« finde ich eine Mittheilung der HHrn. C. L. Reimer und W. Will[1]) über die Untersuchung des Fettes von Myristica surinamensis.

Da ich schon längere Zeit mit der Untersuchung des der Surinamart nahe verwandten Bicuhybafettes[2]) beschäftigt und theilweise zu denselben Resultaten gekommen bin wie die genannten Herren, so will ich, um meine Rechte zu wahren, noch vor Abschluss meiner Untersuchung deren wesentlichste Resultate mittheilen.

Der Fabrik, in der ich thätig bin, wurden vor längerer Zeit von Hamburg aus unter der Bezeichnung »überseeische Nüsse« einige Centner Bicuhybanüsse zu Fabrikationsversuchen zugesandt. Man hielt die »überseeischen Nüsse« anfangs für identisch mit den damals auf dem Londoner Markt angebotenen »oil-nuts«, welche ohne Zweifel das Material für die Untersuchung von Reimer und Will abgaben, wie aber Hr. Prof. Dr. v. Ahles in Stuttgart, der die Güte hatte, die »überseeischen Nüsse« botanisch zu untersuchen, gefunden hat, sind »oil-nuts« und »überseeische Nüsse«, von welch beiden Muster vorlagen, doch wesentlich von einander verschieden. Hr. Prof. v. Ahles bestimmte nun die »überseeischen Nüsse« als Samen von Myristica bicuhyba oder M. officinalis, einer in Brasilien heimischen Myristicacee, und sandte überdies noch eine Probe der Nüsse an das botanische Museum zu Berlin, woselbst deren Identität mit den Bicuhybasamen bestätigt wurde, ausserdem konnte noch von der Hamburger Bezugsquelle die Bezeichnung »Ucuabanüsse« in Erfahrung gebracht werden. (Eine französische Bezeichnung für das Bicuhybafett lautet »Beurre d'Ucu-uba.)

Die Samen der M. bicuhyba, wie sie im Handel vorkommen, bestehen aus dem Samenkern, umgeben von einer dünnen und leicht

---

[1]) S. 2011 ff.

[2]) Martius unterschied zuerst zwischen einer »Myristica officinalis«, und einer zweiten Gattung, der »Myristica bicuhyba«, beide Gattungen sind aber nach Schott identisch. — Den Namen fraglicher Myristicacee fand ich in der Literatur auf die mannigfachste Weise geschrieben vor; ich las:

Bicuhyba, Bicuhiba, Bicuiba, Bicahyba, Bicaiba, Becuhyba, Becuiba, Vicuiba, Ibibicuiba, Ucuuba und Ucuaba!

Die erste gedruckte Bezeichnung lautet »Bicuhyba« (cfr. Oken's Isis 1823, II, 1047), so nannte Martius die Pflanze und dieser Name wurde auch in der Folge am meisten gebraucht, ich hielt daher an demselben fest.

zerbrechlichen, schwarzen Samenschale, die von breiten Furchen durchzogen ist und durch den sich darin festsetzenden Staub an den gefurchten Stellen grau oder braun gefärbt erscheint. Die Samenkerne haben die Form, Structur und ungefähr auch die Grösse der Gewürzmuskatnüsse. Das Gewicht des einzelnen Kerns, zwischen 1.0 und 1.2 g schwankend, beträgt durchschnittlich 1.093 g. Den eigentlichen Samenkern umgiebt und mit ihm vollständig verwachsen ist eine hellbraune, dünne Haut; durch diese Haut erscheint das röthlich oder gelblich weisse Samenfleisch an den Schnittflächen durch Einfaltung des inneren Integements braun marmorirt (dasselbe ist bei den Gewürznüssen der Fall).

Die Kerne können mit dem Fingernagel geritzt und im Porzellanmörser leicht zu einer weichen Masse zerrieben werden, der Geschmack ist dem der Cacaobutter ähnlich — talgartig mit bitterem Nachgeschmack. Die Nüsse besitzen, namentlich wahrnehmbar, wenn sie zerquetscht sind, angenehmen, cacaoähnlichen Geruch.

Die Schalen, aus mehreren Kilogrammen Nüssen berechnet, machen 15.5 pCt. vom Gesammtgewicht der Nüsse aus.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes wurden die Gesammtnüsse sowohl als Schalen und Kerne je für sich gemahlen und im Extractionsapparat mit Aether extrahirt, danach enthielten:

	Wasser	Fett
1. die Gesammtfrucht . . .	6.0	59.6 pCt.
2. die Samenschalen . . .	11.2	2.6 »
3. die Samenkerne	5.0	70.0 »
die Samenkerne (getrocknet)		73.7 »

Zur Gewinnung des Fettes wurden probeweise mehrere Centner Samen mit Schalen auf Walzwerken gequetscht und hierauf bei einer Temperatur von etwa 50° C. und einem Drucke von 200—230 Atmosphären eine Stunde lang in hydraulischen Pressen gepresst. Auf diese Weise wurden

aus 860 Pfund Nüssen 410 Pfund oder 47.56 pCt. Fett

gewonnen.

Die röthlich braunen Kuchen, die bei einer nochmaligen Pressung noch mehr Oel abgegeben hätten, waren folgendermaassen zusammengesetzt:

Wasser	8.86 pCt.
Asche	4.50 »
Fett	17.74 »
Rohfaser	30.62 »
Proteïn	17.62 »
Stickstofffreie Extractstoffe	20.66 »
	100.00 pCt.

Das Bicuhybafett

vergleicht Brandes[1]) 1833 mit der Muskatbutter, Lewy[2]) beschreibt es 1844 als ein weissgelbes Wachs, in kochendem Alkohol löslich und bei 35° C. schmelzend; eigentlich untersucht wurde es erst von Peckolt[3]) 1862, dieser findet den Schmelzpunkt bei 47.5°, den Erstarrungspunkt bei 25° C., und will daraus namentlich eine eigenthümliche Säure, »Becuhybastearinsäure«, farblose Nadeln, bei 55° schmelzend, isolirt haben; daneben findet er noch eine ölartige Säure. In neuester Zeit erwähnt noch Beilstein[4]) bei »Bicuhibafett« die Peckolt'sche »Bicuhibinsäure«, zweifelt aber gleichzeitig an deren Existenz.

1. Das von mir durch Extraction mit Aether gewonnene Fett ist hellgelb gefärbt; aus der ätherischen Lösung krystallisiren glänzende, weisse Blättchen, während eine gelbe, ölige Mutterlauge zurückbleibt.

2. Das ausgepresste Fett ist gelbbraun gefärbt und überzieht sich nach längerem Stehen an der Oberfläche mit einem weissen, krystallinischen Beschlag; geschmolzen bildet es ein dunkelbraunes Oel; nach dem Erstarren hat es keine glatte, ebene Oberfläche, sondern ist von scharfkantigen Wellenlinien und Vertiefungen, ähnlich wie eine Reliefkarte, durchzogen.

1 und 2 wurden aus ganzen Nüssen — Kernen sammt Schalen — gewonnen; die folgenden Eigenschaften haben beide Sorten gemeinsam:

Geruch: stark aromatisch, cacaoähnlich;

Geschmack: talgartig, mit schwach gewürzhaftem Nachgeschmack;

Schmelzpunkt: 42.5—43° C.

Erstarrungspunkt: 32—32.5° C.

Leicht löslich: in heissem Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Theilweise löslich: in heissem Alkohol.

Sehr wenig löslich: in heissem Eisessig.

3. Das in den Presskuchen verbliebene und durch Extraction daraus gewonnene Fett ist dunkelbraun gefärbt.

Schmelzpunkt: 44.5—45° C.

Erstarrungspunkt: 32—33° C.

4. In den Samenschalen sind zwei Fettarten in geringer Menge enthalten:

a) ein mittelst Aether leicht extrahirbares, braunes, angenehm riechendes, ziemlich weiches Fett, bei 43—44° C. schmelzend;

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 7, 52.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. III, 13, 450.

[3]) Arch. d. Pharm. 157, 158 ff. und 285 ff.

[4]) Handbuch d. organ. Chemie, 2. Aufl., 1885, 429.

b) ein wachsartiger, selbst in heissem Aether sehr schwer löslicher Körper, der sich beim Erkalten vollständig aus dem Lösungsmittel in feinen weissen Flöckchen abscheidet; diese Flöckchen, auf dem Wasserbade umgeschmolzen, erstarren zu einem ziemlich harten, gelblich weissen Wachse.

Schmelzpunkt: 74—75° C.

Erstarrungspunkt: 71—72° C.

a und b sind theilweise verseiflich, zu einer eingehenden Untersuchung genügt aber vorderhand das vorhandene Material nicht.

Sämmtliche genannte Fettarten, mit Ausnahme des Wachses, geben mit concentrirter Schwefelsäure jene prachtvolle, fuchsinrothe Färbung, die schon Peckolt erwähnt, und Reimer und Will auch bei den Producten der Myristica surinamensis beobachtet haben.

Untersuchung des Bicuhybafetts[1]).

Auch beim Bicuhybafett konnte ich, wie Reimer und Will beim Surinamfett, die Gegenwart von freien Säuren durch Ausschütteln des geschmolzenen Fettes mit einer Lösung von Natronbicarbonat u. s. w. nachweisen; ferner fand ich ebenfalls immer wieder graues, flockiges Harz, das sich zu einer dunkelbraunen, kautschukähnlichen Masse zusammenballte (Reimer und Will erhielten eine gelbliche, durchscheinende Kautschukmasse).

Von einer Untersuchung dieser Harzsäuren stand ich ab.

2000 g Fett destillirte ich mit Wasserdämpfen über und erhielt ein wässeriges, farbloses, stark gewürzhaft, dem Macisöl ähnlich riechendes Destillat, auf dem feine Fetttröpfchen schwammen. Das Destillat wurde mit Kochsalz versetzt und im Scheidetrichter mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen vereinigt und der Aether bei niederer Temperatur verdunstet; auf diese Weise erhielt ich 0.3—0.4 g ätherische Körper, bestehend aus feinen, glänzenden, weissen, dendritischen Krystallblättchen und -Nädelchen neben einer schwach gelblichen, öligen Mutterlauge, beide Theile sind leicht löslich in Aether und Eisessig, löslich in Alkohol und geben die Schwefelsäurereaction.

Die Krystalle sind in Wasser unlöslich; sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; rein bilden sie kleine, feine, weisse Nädelchen, strahlenförmig gruppirt, denen der gewürzhafte Geruch noch ein wenig anhängt, sie schmelzen bei 50° C.

---

[1]) Nach Controlversuchen entspricht das durch Extraction gewonnene Fett in seiner Zusammensetzung vollständig dem durch Pressung erhaltenen.

Alkoholisches Kali, überhaupt Alkalien, sind ohne Einwirkung auf die Krystalle, die alkoholische Lösung derselben zeigt keine saure Reaction, so dass mit Bestimmtheit gesagt werden kann, dass das Stearopten des ätherischen Bicuhybaöls keine Myristinsäure ist, welche nach Flückiger[1]) den krystallisirbaren Theil des ätherischen Muskatnussöles ausmachen soll.

Weitere Versuche konnte ich leider mit diesem interessanten Körper ebenso wenig, wie mit der öligen Mutterlauge anstellen, da mir nur noch Spuren davon zur Verfügung standen.

Das Fett enthält ferner etwas Feuchtigkeit. Nach mehrstündigem Trocknen verloren:

11.255 g	Fett	0.087 g	= 0.773 pCt.	Wasser
11.475 »	»	0.090 »	= 0.785 »	»
	im Durchschnitt:		0.779 pCt.	Wasser.

Die Verseifung des Fettes geht unter starkem Aufschäumen ziemlich leicht von Statten; die ausgesalzene und getrocknete Seife ist hellgelb bis hellbraun gefärbt, besitzt sehr angenehmen, aromatischen Geruch und schäumt stark mit Wasser.

Mit Aether und Petroläther konnte aus der Seife wenig eines in beiden Lösungsmitteln schwer löslichen, ölartigen Extracts erhalten werden[2]), aus welchem sich nach einigen Tagen Krystalle absetzten, die ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Dr. Hell in Stuttgart untersuche und worüber wir besonders berichten werden. In der von der ausgesalzenen Seife abgehobenen Mutterlauge konnte ich in erster Linie Glycerin neben Harz nachweisen; ferner erhielt ich daraus einen braunen, syrupartigen Körper, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, dagegen in Aether unlöslich ist. Eine vollständige Reinigung gelang mir nicht, da die Flüssigkeit hartnäckig Glycerin und anorganische Salze zurückhält. Ich vermuthe, dass dieser Körper der Farbstoff des Bicuhybafettes ist.

Die extrahirte Seife wird in Wasser gelöst, vom ungelöst gebliebenen Harze abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Säure zersetzt. Die abgeschiedenen rohen Fettsäuren schmelzen bei 42.5 bis 43° C.; sie werden sodann mehrmals auf destillirtem Wasser umge-

---

[1]) Neues Repert. d. Pharm. 24, 213.

[2]) Derartige unverseifliche Körper scheinen überhaupt in den meisten, wenn nicht in allen vegetabilischen Oelen und Fetten in geringer Menge enthalten zu sein; so ist es mir neuerdings gelungen, aus dem Cocosnussöl einen wachsartigen Körper, ähnlich den höheren Fettalkoholen, bei 62—63° C. schmelzend, neben einem Oele zu isoliren; ferner erhielt ich aus der Seife eines fetten Oels, das aus Abfällen von Sesamsaat gepresst worden war, ebenfalls ein unverseifliches, öliges Extract, aus dem sich kleine Kryställchen abschieden. Ich behalte mir vor, auf diese Körper später zurückzukommen.

schmolzen, in Alkohol gelöst und von dem neuerdings ausgeschiedenen Harze abfiltrirt[1]); hierauf wird in bekannter Weise mit Magnesiumacetat fractionirt gefällt.

Die Trennung ging ziemlich rasch vor sich, die Schmelzpunkte der ersten Fractionsreihe sind folgende: 1) 48—49°, 2) 46—47°, 3) 45—46°, 4) eine halbflüssige, schmierige Säure; 5) flüssige, ölige Säure; Bleisalz derselben in Aether vollständig löslich — Oelsäure; in den folgenden Reihen stieg der Schmelzpunkt der höchsten Fractionen auf 50°, dann 52—53°, und blieb dann bei 53° stehen; bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde schliesslich reine Myristinsäure vom constanten Schmelzpunkt 53—54° C. erhalten.

Es wurde versucht, diese, aus Alkohol in glänzenden, weissen Schuppen krystallisirende, geschmolzen in schönen, langen Nadeln erstarrende Säure nochmals durch fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat zu zerlegen, es wurden aber stets wieder Säuren vom Schmelzpunkt 53—54° C. erhalten. Ueberdies hatte ich schon vorher durch Auskochen des rohen Fettes mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol blendend weisses, reines Trimyristin, vom Schmelzpunkt 55° C., erhalten, aus dem ich durch Verseifen u. s. w. wieder die reine Myristinsäure, bei 53—54° C. schmelzend, abschied.

Die nieder schmelzenden Fractionen konnten stets wieder in Myristinsäure und Oelsäure zerlegt werden, und zwar ist Myristinsäure in grösserer Menge als Oelsäure vorhanden.

Zum Nachweis der Gegenwart von flüchtigen Säuren im Bicuhybafett wurden einige Kilogramme Seife in einer grossen Retorte mit Vorlage durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und sodann abdestillirt.

Das Destillat, auf dem in ganz geringen Mengen feine, weisse Kryställchen schwammen — zu wenig, um einen Schmelzpunkt zu bestimmen, aber vermuthlich Myristinsäure, die bekanntlich mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist — wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockene verdampft und die getrocknete und gepulverte Salzmasse mit Alkohol extrahirt, um die organischen Natronsalze in concentrirterer Form zu gewinnen. Das Extract, einige wenige Gramme ausmachend, ist noch zu untersuchen; vorderhand möge es genügen, die Gegenwart ganz geringer Mengen flüchtiger Säuren constatirt zu haben.

Das Fett der Myristica bicuhyba besteht somit im Wesentlichen aus den Glyceriden der Myristinsäure und Oelsäure, in geringer Menge sind Harze und freie Fettsäuren (Myristinsäure) darin enthalten, neben

[1]) Die in den verschiedenen Stadien der Untersuchung erhaltenen Harze scheinen alle dieselben Eigenschaften zu haben.

ganz geringen Antheilen ätherischen Oels, flüchtiger Säuren und circa 0.1 pCt. eines unverseiflichen, in Aether ziemlich schwer löslichen Oels, ausserdem vielleicht noch ein brauner Farbstoff.

Von Derivaten der Myristinsäure hatte ich ebenfalls den Aethylester dargestellt und kann den Angaben von Reimer und Will noch hinzufügen, dass sich derselbe bei gewöhnlichem Druck, ohne Aethylengasabspaltung, unzersetzt destilliren lässt. Der Ester wird fest bei + 6 bis 7° C., wobei er sich auf 10° C. erwärmt: er schmilzt bei $10\frac{1}{2}$ bis $11\frac{1}{2}$° C.

Ueber die durch Oxydation der Myristinsäure mittels Salpetersäure entstehenden Producte werde ich in Bälde weitere Mittheilungen machen können.

Oelfabrik Obertürkheim bei Stuttgart, im October 1885.

521. Feodor Just: Ueber die Producte der Reaction zwischen Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 12. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel: »Ueber eine neue Methode zur Einführung stickstoffhaltiger Radicale in den Acetessigester und Malonsäureester« habe ich vor Kurzem[1]) vorläufigen Bericht erstattet über die Reaction zwischen den Imidchloriden einerseits und den Malonsäureestern, resp. Acetessigestern andererseits.

Ich lasse heute speciellere Angaben über die Producte der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriummalonsäureester folgen und bespreche

1) die durch diese Reaction vermittelte Synthese des Anilbenzenylmalonsäureesters und des Dianilbenzenylmalonsäureesters;

2) den Abbau dieser Ester durch Kochen mit verdünnten Säuren;

3) Versuche zum Wiederaufbau der Ester aus ihren Spaltungsproducten, d. h. aus Benzoyl- bezüglich Dibenzoylmalonsäureester und Anilin.

[1]) Diese Berichte XVIII, 319.

1. Synthese des Anilbenzenylmalonsäureesters und des Dianilbenzenylmalonsäureesters aus Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester.

Wird Malonsäureester im ungefähr zehnfachen Volum absoluten Aethers gelöst und die einem Atom auf ein Molekül Malonsäureester entsprechende Menge feingeschabtes, metallisches Natrium eingetragen, so entsteht bekanntlich ein weisser Brei von Mononatriummalonsäureester. Wenn zu diesem Benzanilidimidchlorid (1 Molekül) hinzugegeben wird, so tritt sofort eine Umsetzung ein.

Die erst breiige Masse wird dünnflüssig und scheidet, indem sie sich allmählich gelb färbt, Chlornatrium aus, dessen Menge beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunimmt. Dabei wird das Reactionsgemisch dunkler gelb, orangefarben, schliesslich tiefroth, dann wieder orangefarben, gelb und zuletzt wieder ganz farblos. Sobald dies eingetreten ist, und das ist nach etwa $^1/_4$stündigem Erwärmen der Fall, reagirt die Flüssigkeit neutral.

Setzt man behufs Lösung des ausgeschiedenen Kochsalzes Wasser zu, hebt die ätherische Schicht von der wässerigen ab und verdunstet den Aether, so hinterbleibt ein fast farbloses Oel, das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, welche aus warmem Alkohol umkrystallisirt grosse, harte Krystalle liefert vom Schmelpunkt 75°.

Bei der Elementaranalyse ergaben dieselben mit der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ gut übereinstimmende Resultate:

I. 0.1158 g Substanz gaben 0.2986 g Kohlensäure und 0.0666 g Wasser.

II. 0.0904 g Substanz gaben 0.2340 g Kohlensäure und 0.0500 g Wasser.

III. 0.1187 g Substanz gaben 4.7 ccm Stickstoff bei 16° und 744 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	70.79	70.33	70.59	—	pCt.
H	6.14	6.39	6.15	—	»
N	4.28	—	—	4.50	»

Die Krystalle gehören dem monoklinen oder triklinen System an und können bei langsamer Verdunstung der alkoholischen oder ätherischen Lösung als prachtvolle, cubikcentimetergrosse Individuen erhalten werden. Sie zeigen starkes Lichtbrechungsvermögen und sind mit hellblauer Fluorescenz begabt. In Wasser sind sie unlöslich, sie werden aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen.

Ihre Bildung kann wohl nicht anders als nach dem folgenden Schema verlaufen sein:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \quad H \\ C \langle \\ \vdots \quad Na \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5 . CCl = N . C_6H_5 = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CH - C(C_6H_5) = N . C_6H_5 . \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Ausbeute entsprach jedoch der nach dieser Gleichung zu erwartenden bei Weitem nicht.

Als aus diesem Grunde die alkoholische Mutterlauge von den zuerst auskrystallisirten Massen abgegossen und auf dem Wasserbade eingeengt worden war, schieden sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen rosettenförmig vereinigter Blätter aus vom Schmelzpunkt 160°, und aus der schliesslich noch darüber stehenden, öligen Flüssigkeit liess sich im Vacuum eine nicht unbeträchtliche Quantität eines Körpers abdestilliren, der bei der Rectification unter gewöhnlichem Druck sich als reiner Malonsäureester vom Siedepunkt 196° erwies.

Die Elementaranalysen der geschmolzenen und wieder erstarrten Blättchen führten zu der empirischen Formel $C_{33}H_{30}N_2O_4$.

I. 0.1614 g Substanz gaben 0.4506 g Kohlensäure und 0.0806 g Wasser.

II. 0.1788 g Substanz gaben 0.5052 g Kohlensäure und 0.0907 g Wasser.

	Berechnet für $C_{33}H_{30}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	
C	76.45	76.14	77.06	pCt.
H	5.79	5.55	5.64	»

Die während des Verlaufes der beschriebenen Reaction auftretende Farbenwandlung, welche auf die intermediäre Bildung einer Natriumverbindung zurückgeführt werden durfte, sowie der Umstand, dass beim Destilliren der schliesslich restirenden Mutterlauge ein Theil des angewandten Malonsäureesters wieder gewonnen werden konnte, liess vermuthen, es möge ein disubstituirter Ester vorliegen, entstanden aus dem Monoproduct nach den folgenden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad \vdots \\ HC . C(C_6H_5) = N . C_6H_5 \\ \quad \vdots \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CHNa \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad \vdots \\ NaC . C(C_6H_5) = N . C_6H_5 . \\ \quad \vdots \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad\ \vdots \\ NaC.C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \\ \quad\ \vdots \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5.CCl=N.C_6H_5$$

$$= NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \ \vdots \quad \diagup C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \\ C \\ \ \vdots \quad \diagdown C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array}.$$

Diese Vermuthung hat nicht nur durch die weiter unten zu besprechende Spaltung des Esters vollkommene Bestätigung erfahren, sondern es ist auch gelungen, aus dem Monoproduct eine Natriumverbindung herzustellen und diese durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid in das Disubstitutionsproduct zu verwandeln.

Natrium löst sich in der ätherischen Lösung des Anilbenzenylmalonsäureesters unter lebhafter Wasserstoffentwickelung auf. Dabei färbt sich die Flüssigkeit rothgelb in dem Maasse, als die Natriumverbindung ihre Entstehung nimmt, welche theilweise in dem Aether sich löst, theilweise in demselben suspendirt bleibt.

Verdunstet man den Aether, so erhält man ein rothgelbes Pulver, das aus Alkohol umkrystallisirt werden kann und welchem die folgende Formel:

$$\begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad\ \vdots \\ NaC.C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \\ \quad\ \vdots \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

zugesprochen werden muss.

Lässt man auf die mit absolutem Aether aufgenommene Natriumverbindung des Monoesters Benzanilidimidchlorid (1 Molekül) einwirken, so entfärbt sich die ursprünglich rothgelbe Reactionsmasse nach und nach, während Chornatrium sich absetzt. In wenig Minuten ist die Umsetzung vollendet. Filtrirt man vom Chlornatrium ab und verdunstet den Aether, so hinterbleibt eine nur wenig gefärbte Krystallmasse, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol Rosetten von Blättchen bildet, die in allen ihren Eigenschaften mit dem zu erwartenden Dianilbenzenylmalonsäureester übereinstimmen.

Die Bildung eines Disubstitutionsproductes und damit auch das intermediäre Auftreten einer Natriumverbindung konnte natürlich nicht stattfinden, wenn an Stelle des Malonsäureesters ein Monoalkylsubstitutionsprodukt desselben zur Verwendung kam. Der in dieser Hinsicht mit Aethylmalonsäureester angestellte Versuch hat diese Voraussetzung bewahrheitet.

Wird Aethylmalonsäureester in Aether gelöst und die erforderliche Menge metallisches Natrium eingetragen, so reagirt Benzanilidimidchlorid mit dem entstandenen Natriumäthylmalonsäureester in der Weise, dass unter Austritt von Chlornatrium der Körper

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOC_2H_5 \\ \qquad\quad \vdots \\ C_2H_5\,.\,C \cdots C(C_6H_5) = N\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

seine Entstehung nimmt. Die Masse bleibt vom Anfang bis zum Ende der Reaction farblos. Der so erzeugte Anilbenzenyläthylmalonsäureester ist ein Oel, das sich unzersetzt destilliren lässt und bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Nach alledem ist also kein Zweifel, dass der Dianilbenzenylmalonsäureester in der oben formulirten Weise aus Mononatriummalonsäureester und Benzanilidimidchlorid entsteht.

Diese merkwürdige Thatsache bildet zwar eine Ausnahme von der an mehr als 50 verschiedenen Halogenverbindungen erprobten Regel, dass bei den Malonsäureestersynthesen nur eine einfache Einführung des betreffenden Radikals im Sinne des allgemeinen Schemas

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CHNa \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + ClX = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CHX \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

geschehe, sie findet aber ihre Analoga in einer Reihe von Beobachtungen, die über die Einwirkung von Säurechloriden auf Natriummalonsäureester vorliegen. J. Wislicenus[1]) wies nach, dass Phtalyldichlorür lediglich in der Weise wirkt, dass beide Wasserstoffatome der Methylengruppe des Malonsäureesters in Mitleidenschaft gezogen werden, und liess durch seine Schüler Kölliker und Allen[2]) die Thatsache constatiren, dass auch der Rest des Triphenylmethylbromids bei der Einwirkung dieser Verbindung auf Natriumacetessigester beide Wasserstoffatome der Methylengruppe substituirt. Dieselben Erfahrungen machten jüngst Bischoff und Rasch[3]) beim Studium der Reaction zwischen Orthonitrobenzoylchlorid und Natriummalonsäureester.

Während demnach bei solchen Halogenverbindungen, in welchen das Halogen an basische Radicale gebunden ist, die Reaction aus-

---

[1]) Berichte der königl. Akademie zu München; Sitzung der math.-physik. Classe vom 1. März 1884.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 107.

[3]) Diese Berichte XVII, 2788.

schliesslich im Sinne der citirten allgemeinen Gleichung verläuft, vollzieht sie sich bei solchen Halogenverbindungen, deren Radicale saurer Natur sind, nur in der Weise, dass beide Methylenwasserstoffatome ersetzt werden.

Wenn man bedenkt, dass der Rest des Benzanilidimidchlorids weder als basisch noch als sauer angesprochen werden kann, vielmehr gewissermassen in der Mitte steht zwischen Alkohol- und Säureradicalen, so hat es nichts Auffälliges, dass Benzanilidimidchlorid und Mononatriummalonsäureester in der Art sich umsetzen, dass das Mono- und Disubstitutionsproduct zu ungefähr gleichen Theilen gleichzeitig gebildet werden.

2. Spaltung der Körper $C_{20}H_{21}NO_4$ und $C_{33}H_{30}N_2O_4$ durch verdünnte Säuren.

Ebenso glatt wie die Synthese lässt sich der Abbau der erhaltenen Ester vollziehen. Das einfachste Mittel dazu schien die Behandlung mit verdünnten Säuren zu sein.

Gesetzt, die aus der Synthese sich ergebende Constitution der Körper $C_{20}H_{21}NO_4$ und $C_{33}H_{30}N_2O_4$ war richtig, so durfte erwartet werden, dass sie sich durch Kochen mit verdünnten Säuren analog der Zersetzung der Verbindung $C_6H_5CH = N.C_6H_5$ zu Anilin und Benzaldehyd in Anilin und Benzoylmalonsäureester resp. Dibenzoylmalonsäureester oder deren Spaltungsproducte würden zerlegen lassen.

Dem ist in der That so.

a) Spaltung des Anilbenzenylmalonsäureesters durch verdünnte Salzsäure im Rohr bei 120°.

Als Anilbenzenylmalonsäureester mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr während 2—3 Stunden auf circa 120° erhitzt worden war, entwichen beim Oeffnen des Rohrs mit grosser Heftigkeit Chloräthyl und Kohlensäure. Der Inhalt des Rohrs hatte sich in zwei Schichten gesondert, deren obere, ölige abgehoben und nach dem Trocknen destillirt wurde. Sie zeigte vom ersten bis zum letzten Tropfen gleich bei der ersten Destillation genau den Siedepunkt des Acetophenons von 202°. In eine Kältemischung gebracht erstarrte das Oel zu Krystallblättern mit dem Schmelzpunkt 20.5°, erwies sich also auch dadurch mit dem Acetophenon identisch.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

I. 0.1524 g Substanz gaben 0.4450 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

II. 0.1248 g Substanz gaben 0.3655 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5.CO.CH_3$	Gefunden I.	II.
C	80.00	79.63	79.87 pCt.
H	6.66	6.67	6.87 »

Die untere, salzsaure, wässrige Flüssigkeit deutete durch ihre Eigenschaft, einen eingetauchten Fichtenspahn roth zu färben, die Gegenwart von Anilin an. Nach dem Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade schieden sich Krystalle aus, die durch Schmelzpunkt (192°) als salzsaures Anilin erkannt wurden.

Es hatte also unter den angegebenen Bedingungen lediglich eine Zersetzung stattgefunden, die durch folgendes Schema versinnbildlicht werden kann:

$$\begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad | \\ HC.C(C_6H_5)=N.C_6H_5 + 3HCl + H_2O \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

$$= CH_3.CO.C_6H_5 + 2CO_2 + 2C_2H_5Cl + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Die Entstehung des Acetophenons ist leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass in einer ersten Phase unter Aufnahme der Elemente eines Moleküles Wasser:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad | \\ HC - C(C_6H)_5=N.C_6H_5 + H_2O \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad | \\ HC - CO.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5, \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

Anilin und Benzoylmalonsäureester gebildet werden, welch letzterer in einer zweiten Phase durch Verseifung zu Benzoylmalonsäure und unter Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure sich in Acetophenon verwandelt. Dementsprechend muss die zweite Phase der Zersetzung folgendermassen formulirt werden:

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH.CO.C_6H_5 + 2HCl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.CO.C_6H_5 + 2C_2H_5Cl \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$= 2CO_2 + 2C_2H_5Cl + CH_3.CO.C_6H_5.$$

Dadurch eröffnet sich aber die Aussicht auf eine ganz allgemein anwendbare, bequeme Darstellungsmethode von Ketonen, sowohl der

aliphatischen als auch der aromatischen Reihe, aus disubstituirten Malonsäureestern, in denen der eine Substituent ein Alkohol, der andere ein Säureradical ist. Darüber behalte ich mir ausführlichere Mittheilung vor, bis reicheres, experimentelles Material gewonnen sein wird.

b) Spaltung des Dianilbenzenylmalonsäureesters durch verdünnte Salzsäure resp. Schwefelsäure im Rohr bei 150°.

Wurde der disubstituirte Ester etwa eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt, so entwichen beim Oeffnen des Rohrs mit grosser Gewalt auch hier Kohlensäure und Chloräthyl. Das Rohr aber war erfüllt von glänzenden, farblosen Blättchen mit dem Schmp. 121°, die sich durch alle ihre Eigenschaften als Benzoësäure documentirten (gefunden 68.51 pCt. Kohlenstoff und 5.01 pCt. Wasserstoff; berechnet 68.85 pCt. Kohlenstoff und 4.92 pCt. Wasserstoff), während die wässrige Flüssigkeit wiederum salzsaures Anilin enthielt.

Die Erklärung für die Bildung der Benzoësäure ist ebenso einfach wie die Erklärung für die Bildung des Acetophenons, nur mit dem Unterschiede, dass im gegenwärtigen Fall der intermediär entstanden zu denkende Dibenzoylmalonsäureester:

$$\text{I.}\quad C\begin{cases}[CO_2C_2H_5]_2\\ [C(C_6H_5)=NC_6H_5]_2\end{cases} + 2H_2O = C\begin{cases}[CO_2C_2H_5]_2\\ [COC_6H_5]_2\end{cases} + 2C_6H_5NH_2$$

sich nicht nach der »Ketonrichtung«, sondern nach der »Säurerichtung« spaltet:

$$\text{II.}\quad C\begin{cases}[CO_2C_2H_5]_2\\ [CO\,.\,C_6H_5]_2\end{cases} + 2HCl = 2C_2H_5Cl + CO_2 + CH\begin{cases}COOH\\ [COC_6H_5]_2\end{cases}.$$

$$CH\begin{cases}[CO\,.\,C_6H_5]_2\\ COOH\end{cases} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2C_6H_5\,.\,COOH.$$

Der Nachweis der von der letzten Gleichung geforderten Essigsäure gelingt leicht, wenn man anstatt mit Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure spaltet. Destillirt man die durch Abfiltriren von der Benzoësäure befreite schwefelsäurehaltige, wässrige Flüssigkeit, so lässt sich im Destillat durch Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von essigsaurem Silber erzeugen.

0.1224 g Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0.0789 g Silber.

Ber. für $CH_3 . COOAg$		Gefunden
Ag	64.67	64.46 pCt.

Dass factisch unter Einhaltung der beschriebenen Bedingungen die Zersetzung nur nach obigem Schema vor sich geht, ergiebt sich daraus, dass weder Dibenzoylmethan noch Acetophenon bemerkt werden konnten, die nach Baeyer und Perkin[1]) auftreten, wenn Benzoylessigsäure im Sinn der Ketonrichtung zerlegt wird.

Es hat demnach den Anschein, als ob solche disubstituirte Malonsäureester, deren beide Substituenten Säureradicale sind, durch verdünnte Säuren ausschliesslich in organische Säuren gespalten werden. Auch hier müssen weitere Versuche die Entscheidung bringen.

3) Versuche zum Wiederaufbau der Ester aus ihren Spaltungsproducten.

Ganz abgesehen von den allgemeinen Regeln, welche sich aus der Spaltung des Anilbenzenyl- und des Dianilbenzenylmalonsäureesters für die Zersetzung von durch Säureradicale substituirten Malonsäureestern mit verdünnten Säuren überhaupt zu ergeben scheinen, waren die dabei gewonnenen Resultate besonders deswegen von Interesse, weil sie nach Analogie der Condensation des Acetessigesters mit Anilin zu Anilacetessigester auf die Möglichkeit hindeuten, durch eine der Spaltung reciproke Synthese den Wiederaufbau der Ester zu vollziehen.

Wird das ölige von Bischoff[2]) erwähnte Reactionsproduct zwischen Benzoylchlorid und Natriummalonsäureester, welches wahrscheinlich als ein Gemisch von Dibenzoylmalonsäureester und Malonsäureester anzusprechen ist, mit Anilin versetzt, so tritt zwar schon in der Kälte eine Reaction ein, die durch kurzes Erhitzen vollendet werden kann. Der nach dem Erkalten erhältliche Krystallbrei besteht aber nicht aus Dianilbenzenylmalonsäureester, sondern aus Benzanilid.

Dagegen scheint sich ohne Schwierigkeit aus Aethylbenzoylmalonsäureester und Anilin dasselbe Product erzeugen zu lassen, welches vermittelst der Imidchloridreaction aus Natriumäthylmalonsäureester und Benzanilidimidchlorid gewonnen werden kann. Darüber soll später berichtet werden.

Leipzig, Chem. Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

[1]) Diese Berichte XVI, 2134.
[2]) Diese Berichte XVI, 1044.

522. Feodor Just: Synthesen in der Chinolinreihe.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 12. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine neue Methode zur Darstellung von an beliebiger Stelle, sowohl des Pyridin- als auch des Benzolkernes, durch beliebige Radicale substituirten Chinolinderivaten.

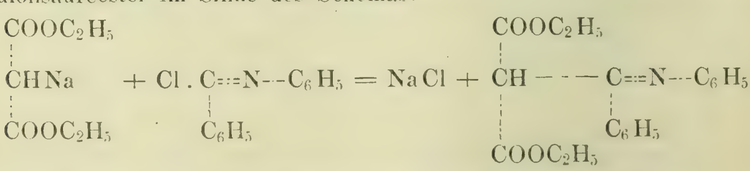
Von den mit der Zeit bekannt gewordenen Methoden zur synthetischen Gewinnung von Chinolinderivaten haben namentlich die Synthesen von Skraup, von Friedländer und Göhring, ferner die von Doebner und v. Miller und die von Knorr insofern besondere Wichtigkeit erlangt, als sie gestatten, zu an gewissen Orten substituirten Chinolinderivaten zu gelangen. Keine einzige aber der bisher bekannten Reactionen, welche die Bildung von Körpern der Chinolinreihe vermitteln, hat sich einer so allgemeinen Anwendung für fähig erwiesen, dass man mit ihrer Hülfe ein an beliebiger Stelle, sowohl des Pyridin- als auch des Benzolkernes, beliebig substituirtes Chinolinderivat erzeugen könnte.

Es dürfte desshalb ein Verfahren, das dieser Forderung im vollsten Maasse gerecht zu werden verspricht, einigen Fortschritt bringen.

Dieses Verfahren lehnt sich an eine Arbeit an, über die der Verfasser dieser Abhandlung unter dem Titel: »Ueber eine neue Methode zur Einführung stickstoffhaltiger Radicale in den Malonsäureester und Acetessigester« [1]) vor einiger Zeit vorläufige Mittheilung machte und über die speciellere Angaben in einem Aufsatze: »Ueber die Producte der Reaction zwischen Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester« [2]) beigebracht worden sind.

Aus Imidchloriden einerseits und den Natriumverbindungen der Malonsäureester bezüglich Acetessigester andererseits lassen sich, wie an den citirten Orten zur Genüge dargethan worden ist, mit Leichtigkeit prächtig krystallisirende Verbindungen erhalten, welche durch einfaches Erhitzen in vollkommen glatter und eleganter Weise in Chinolinderivate übergeführt werden können.

Ich exemplificire auf den aus Benzanilidimidchlorid und Natrium malonsäureester im Sinne des Schemas:



entstehenden Anilbenzenylmalonsäureester vom Schmelzpunkt 75°.

[1]) Diese Berichte XVIII, 319.

[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

Wird dieser Ester in einem Fractionskölbchen erhitzt, so schmelzen die Krystalle erst ruhig zu einer klaren Flüssigkeit. Sobald die Temperatur auf etwa 150° gestiegen ist, beginnt die Masse stark aufzuwallen und in der Vorlage sammelt sich eine farblose Flüssigkeit an, die durch Geruch und Siedepunkt als Aethylalkohol sich documentirt, während der Kolbeninhalt zu einem harten, farblosen, krystallinischen Kuchen erstarrt.

Die Reaction ist in wenigen Augenblicken vollendet. Durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das entstandene Product nur äusserst schwer löslich ist, erhält man dasselbe direct analysenrein. Es zeigt den Schmelzpunkt 262°, der sich auch durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nicht erhöhen lässt. Beide Producte, sowohl das aus Alkohol umkrystallisirte, als auch das direct erhaltene, liefern die gleichen analytischen Ergebnisse.

Bei der Elementaranalyse wurden für das im Vacuum getrocknete, umkrystallisirte Product folgende Zahlen erhalten:

I. Substanz 0.1162 g, CO_2 0.3160 g, H_2O 0.0562 g,
II. » 0.1003 g, CO_2 0.2710 g, H_2O 0.0482 g,

während für das nicht umkrystallisirte Product gefunden wurde:

III. Substanz 0.1252 g, CO_2 0.3384 g, H_2O 0.0600 g.

Die Stickstoffbestimmungen fielen aus wie folgt:

IV. (Für das umkrystallisirte Product.) 0.1293 g Substanz lieferten 5.6 ccm Stickstoff bei 14° und 743 mm Barometerstand;

V. (Für das nicht umkrystallisirte Product.) 0.4280 g Substanz gaben 18.0 ccm Stickstoff bei 6° und 733 mm Barometerstand.

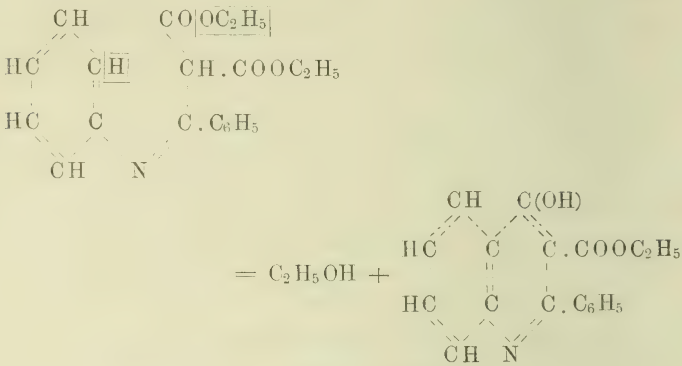
	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	73.72	74.04	73.69	73.71	—	—	pCt.
H	5.12	5.37	5.34	5.32	—	—	»
N	4.78	—	—	—	4.98	4.94	»

Es lässt sich demnach die Reaction durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{20}H_{21}NO_4 = C_2H_5OH + C_{18}H_{15}NO_3.$$

Es war zu vermuthen, dass, ähnlich wie bei der Synthese von Chinolinderivaten aus Acetessigester und Anilin von Knorr, oder wie bei den Isatinsynthesen aus Dichloressigsäure und Anilin von P. J. Meyer, oder endlich wie bei der α-Naphtolbildung aus der Phenylisokrotonsäure, die Condensation in der Weise sich vollzogen habe, dass eines der beiden Carboxäthyle des Anilbenzenyl-Malonsäureesters in die Orthostellung des direct mit Stickstoff in Bindung

stehenden Benzolkernes unter Eliminirung der Elemente eines Moleküls Alkohol eingegriffen habe



unter Erzeugung des Aethylesters der β-Carbonsäure des α-Phenyl-γ-Oxychinolins.

Dass dem in der That so ist, erhellt schon aus dem ganzen Verhalten des Körpers $C_{18}H_{15}NO_3$, der in allen seinen Eigenschaften den vollkommenen Charakter der Chinolinderivate trägt. Er ist in Aether und Wasser unlöslich, etwas löslich ist er in viel heissem Weingeist. Er löst sich leicht in starker Salzsäure unter Bildung eines gut krystallisirenden Salzes. Die Lösung des salzsauren Salzes in überschüssiger Säure liefert mit Platinchlorid einen in gelben Nadeln ausfallenden Niederschlag.

Zudem erhebt die leichte Ueberführbarkeit des Condensationsproductes in α-Phenylchinolin die oben ausgesprochene Vermuthung über jeden Zweifel.

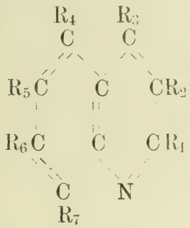
Mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf circa 120° erhitzt, wird der Ester unter Bildung von Chloräthyl zu einer Säure $C_{16}H_{11}NO_3 + H_2O$ mit dem Schmelzpunkt 232° verseift, welche durch Erhitzen in ein Molekül Kohlensäure und in ein Oxychinolin gespalten werden kann, das beim Destilliren mit Zinkstaub dasselbe α-Phenylchinolin vom Schmelzpunkt 84° liefert, welches von anderen Forschern[1]) auf anderen Wegen bereits dargestellt worden ist.

Es ist unschwer einzusehen, in welch' umfangreichem Maasse die

---

[1]) Grimaux, Compt. rend. 1883, 584. Doebner und v. Miller, diese Berichte XVI, 1664. Friedlaender und Göhring, diese Berichte XVI, 1836.

neue Synthese sich verwerthen lassen wird. Denn bezeichnet man die einzelnen Stellen des Chinolinkernes wie folgt:



so kann für R_1 irgend ein Radikal eingeschoben werden, wenn man anstatt des Benzanilidimidchlorids, das Acetanilidimidchlorid oder irgend ein anderes Anilidimidchlorid in Anwendung bringt.

R_2 kann durch irgend welche Reste in der Weise substituirt werden, dass man substituirte Malonsäureester resp. Acetessigester zur Verwendung gelangen lässt.

R_4, R_5, R_6 und R_7 können dadurch substituirt werden, dass man anstatt des Benzanilidimidchlorids z. B. Benz-(ortho, meta, oder para-) toluididimidchlorid verwendet oder überhaupt irgend ein ortho-, meta- oder para- substituirtes Anilidimidchlorid.

R_3 endlich wird, wie wegen der leichten Beweglichkeit des Hydroxyls in der γ-Stellung des γ-Oxychinaldins vermuthet werden darf, jedenfalls auch durch Radicale substituirt werden können.

Es sind umfassende Arbeiten im Gange, welche die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Methode nach allen Richtungen hin prüfen sollen. Ich hoffe bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

Herrn Dr. Reinhard Klopsch, der mir bei diesen Untersuchungen mit grossem Eifer behülflich ist, sage ich hiermit meinen besten Dank.

Chemisches Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus in Leipzig.

523. Feodor Just: Ueber den Diacetylfumarsäureester.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Diacetsuccinsäureester in absolutem Alkohol löst und dazu die zwei Molekülen entsprechende Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unter guter Kühlung und ganz allmälig hinzufügt, so fällt auf Zusatz von viel absolutem Aether ein weisses Pulver aus, dessen Natriumgehalt der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CNa - CO_2 . C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 - CO - CNa - CO_2 . C_2H_5 \end{array}$$

annähernd entspricht.

(Berechnet 15.23 pCt. Na; gefunden 14.65 pCt. Na.)

Giebt man zu der mit Aether aufgenommenen Natriumverbindung ätherische Jodlösung, so tritt unter Abscheidung von Jodnatrium Entfärbung ein. Hat man zuviel Jodlösung hinzugesetzt, so lässt sich der Ueberschuss leicht durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat entfernen.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein alsbald zu seidenglänzenden, langen Nadeln erstarrendes, farbloses Oel.

Die Krystalle besitzen den Schmelzpunkt 95.5—96°, der sich auch durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether nicht verändert.

Bei der Analyse liefern sie mit der Formel des Diacetylfumarsäureesters übereinstimmende Werthe:

I. Substanz 0.1456 g, CO_2 0.3005 g, H_2O 0.0810 g.
II. Substanz 0.1100 g, CO_2 0.2265 g, H_2O 0.0626 g.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.25	56.29	56.16	pCt.
H	6.25	6.18	6.32	»

Es ergiebt sich demnach für die Umsetzung die folgende Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CNa . CO_2 . C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 . CO . CNa . CO_2 . C_2H_5 \end{array} + J_2$$

$$= 2 NaJ + \begin{array}{l} CH_3 . CO . C . CO_2 . C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3 . CO . C . CO_2 . C_2H_5 \end{array}$$

Die Ausbeute bleibt jedoch weit hinter der theoretisch zu erwartenden zurück.

Der Diacetylfumarsäureester, der sich beispielsweise mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt und unter starker Erwärmung vereinigt, soll hinsichtlich seiner Reactionsfähigkeit demnächst genauer untersucht werden.

Chemisches Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus in Leipzig.

524. A. Baeyer und M. J. Lazarus: Ueber Condensationsproducte des Isatins.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. October.)

Im Jahre 1879 hat Baeyer mitgetheilt, dass das Isatin sich in ähnlicher Weise wie die Aldehyde mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen condensiren lässt[1]). Die damaligen vorläufigen Angaben sollen nun in dieser Abhandlung vervollständigt werden.

I. Indophenin.

In der angeführten Mittheilung ist angegeben, dass Isatin sich bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Toluol, Xylol, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen zu farblosen Verbindungen condensiren lässt, während Benzol eine blau gefärbte Verbindung, das Indophenin, giebt. Bekanntlich hat V. Meyer später nachgewiesen, dass die Bildung des Indophenins auf der Anwesenheit des Thiophens im Benzol beruht, und dass reines Benzol sich mit Isatin und Schwefelsäure nicht blau färbt. Da bisher nur eine Analyse des Bromindophenins veröffentlicht ist[2]), so sollen an dieser Stelle die Resultate mitgetheilt werden, welche Hr. Dr. P. Friedländer bei der Untersuchung des Indophenins und des Dibromindophenins erhalten hat.

Indophenin. Das zur Analyse verwendete Indophenin wurde aus reinem Thiophen in der Weise dargestellt, dass eine 1 procentige Lösung in reinem Benzol bei einer Temperatur von 0—5^0 mit einer Auflösung von überschüssigem Isatin in 20—30 Theilen kalter, 65grä-

[1]) Diese Berichte XII, 1310.

[2]) Diese Berichte XVI, 1477.

diger Schwefelsäure zwei Minuten kräftig durchgeschüttelt wurde. Die so erhaltene rein blaue Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und wiederholt, noch feucht, 6—8 mal zuerst mit 50 pCt. Essigsäure, dann 3—4 mal mit Eisessig ausgekocht, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich bei 30⁰ getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_7NOS$	Gefunden I.	II.	
C	67.61	67.20	—	pCt.
H	3.28	3.51	—	»
S	15.02	15.23[1])	15.62	»[2])

Es ergiebt sich daraus, dass bei der Bildung des Indophenins ein Molekül Isatin mit einem Molekül Thiophen zusammentritt, während bei den weiter unten zu besprechenden Condensationen ein Molekül Isatin sich mit zwei Molekülen des Kohlenwasserstoffes oder Phenols vereinigt. Dem ganzen Verhalten nach scheint das Indophenin eine hochmolekulare Verbindung zu sein, so dass die obige Formel wahrscheinlich verdoppelt oder vervielfacht werden muss.

Dibromindophenin (aus Dibromisatin). Die Darstellung dieses Körpers fand in derselben Weise statt wie die des Indophenins, nur wurde der Niederschlag gleich mit Eisessig ausgekocht.

Analyse:

	Berechnet für $C_{12}H_5Br_2NOS$	Gefunden I.	II.	
C	38.80	38.35	—	pCt.
H	1.35	1.53	—	»
S	8.62	9.11	9.02	»
Br	43.12	—	43.36	»

II. Isatin und Kohlenwasserstoffe.

Während das reine Benzol sich auch bei langem Stehen mit concentrirter Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Wärme mit Isatin zu vereinigen scheint, wirkt Toluol sofort.

Toluisatin. Zur Darstellung dieses Körpers fügt man reines, schwefelfreies Toluol im Ueberschuss zu einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure und schüttelt kräftig um, bis die rothe Farbe der Lösung sich in grünlichbraun verwandelt hat. Die Flüssigkeit wird hierauf in Wasser gegossen, das überschüssige Toluol im Dampfstrome abdestillirt und die zurückbleibende Krystallmasse nach der Reinigung

[1]) Nach Carius.

[2]) Nach Carius.

mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz wird so in Form glänzender, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 200—201° gewonnen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{22}H_{19}NO$
C	84.19	84.07	84.34 pCt.
H	6.23	6.15	6.07 »

Das Toluisatin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien.

Da bei der Reduction und bei zahlreichen anderen Veränderungen des Isatins immer nur das dem Benzolkern zunächst stehende Sauerstoffatom angegriffen wird, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Toluisatin durch Vertretung dieses Sauerstoffatoms durch zwei Toluolreste entstanden ist, und es würde sich nur darum handeln, zu untersuchen, ob im Toluisatin die Lactimbildung erhalten ist oder ob, ähnlich wie bei der Reduction, eine Umlagerung in die Lactamform stattgefunden hat, mit anderen Worten, ob dem Toluisatin das Isatin oder das Pseudoisatin zu Grunde liegt, was durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = (C_7H_7)_2 \\ \vdots \qquad\ \vdots \\ N = C(OH) \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4 - C = (C_7H_7)_2 \\ \ \ \vdots \qquad\ \vdots \\ HN - CO \end{array}.$$

Zur Entscheidung dieser Frage wurden verschiedene Versuche angestellt, die alle eine merkwürdige Beständigkeit des Toluisatins ergaben. Wie schon angegeben, löst sich das Toluisatin in wässerigen Alkalien selbst beim Kochen nicht auf. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd löst es sich auf, wird aber beim Behandeln der Schmelzen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, was auf die Bildung eines sehr unbeständigen Salzes hinweist. Bei längerem Schmelzen und sehr hoher Temperatur geht es zwar in eine Carbonsäure über, doch scheint dabei eine tiefer greifende Umwandlung stattzufinden.

Die Unlöslichkeit in Alkalien macht es wahrscheinlich, dass das Toluisatin keine Hydroxylgruppe enthält, — eine Vermuthung, die durch den Versuch Bestätigung fand.

Kocht man das Toluisatin 2—3 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so erhält man nach Entfernung des Essigsäureanhydrids beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure dünne, farblose, bei 142—143° schmelzende Nadeln, welche eine Acetylverbindung des Toluisatins darstellen, da sie beim Kochen mit Alkalien diesen Körper regeneriren.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{21}NO_2$
C	81.06	81.12 pCt.
H	6.01	5.90 »

Der Körper ist demnach ein Monoacetyltoluisatin, und zwar, wegen seiner Beständigkeit, offenbar ein Abkömmling des Pseudoisatins. Zur Entscheidung der vorliegenden Frage kann jedoch diese Reaction nicht benutzt werden, da das Isatin sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylpseudoisatin verwandelt. Es wurden daher Versuche angestellt, um den Aethyläther des Toluisatins zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Toluisatin in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriumäthylat und Jodäthyl 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols und Jodäthyls extrahirte Aether aus dem Rückstande ein Oel, welches im Vacuum langsam erstarrte. Durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Körper in Form von fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 108^0 erhalten.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{24}H_{23}NO$
C	84.37	84.31	84.45 pCt.
H	8.09	8.01	7.98 »

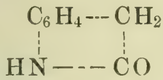
Der so erhaltene Aether des Toluisatins wird weder durch Kochen mit alkoholischem Kali noch durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150^0 verseift, was dafür spricht, dass das Toluisatin ein Abkömmling des Pseudoisatins ist. Da aber auch in diesem Falle die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali eine Umlagerung stattgefunden hat, wurde Aethylpseudoisatin mit Toluol condensirt. Die Erscheinungen bei dieser Reaction sind dieselben wie bei Anwendung des Isatins, und man erhält ein Product, welches vollkommen identisch ist mit dem Aethyläther des Toluisatins.

Analyse:

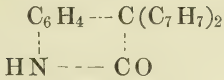
	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{23}NO$
C	84.25	84.45 pCt.
H	8.13	7.98 »

Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass bei der Condensation von Toluol mit Isatin eine Umlagerung des Isatins in Pseudoisatin in derselben Weise wie bei der Reduction des Isatins zu Oxindol stattfindet, d. h. dass der Ersatz des Isatinsauerstoffatoms durch Kohlenwasserstoffreste denselben Effect auf die Amidgruppe im Isatinringe ausübt, wie der durch Wasserstoff. Aus dieser Betrachtung folgt, dass das

Toluisatin ein Oxindol ist, in dem 2 Wasserstoffatome durch 2 Tolyle ersetzt sind:

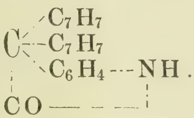


Oxindol.



Toluisatin.

Hervorgehoben zu werden verdient endlich noch, dass dass Toluisatin als ein Derivat des Triphenylmethans aufgefasst werden kann, und zwar als ein Amidophenylditolylessigsäureanhydrid, entsprechend folgender Formel:



Tolubromisatin. Das genau auf die obige Weise aus Bromisatin und Toluol erhaltene Product krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}BrNO$
Br	20.14	20.42 pCt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und wird schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

III. Isatin und Phenole.

Die Phenole verbinden sich mit Isatin ausserordentlich leicht, sogar schon bei Gegenwart von Salzsäure. Untersucht wurden von diesen Körpern nur die Phenol- und Anisolverbindung.

Phenolisatin. Zur Darstellung dieses Körpers löst man Isatin in einem Ueberschusse von Phenol auf und setzt unter Umrühren so lange concentrirte Schwefelsäure zu, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist. Die Lösung wird darauf in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden gelben Flocken in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die so erhaltene Substanz wird in Aether gelöst und die Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bis zur beginnenden Trübung mit Chloroform versetzt. Beim langsamen Verdunsten scheiden sich feine, weisse Nadeln ab, welche bei 220° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{20}H_{15}NO_3$
C	75.57	75.55	75.71 pCt.
H	4.85	4.93	4.73 »

Die Substanz ist demnach durch Eintritt zweier Phenolreste in ein Molekül Isatin entstanden und besitzt daher der Analogie mit dem

Toluisatin entsprechend aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C(C_6H_4 . OH)_2 \\ \;\;\vert \qquad\quad\; \vert \\ HN - - CO \end{array}$$

Das Phenolisatin ist in Aether leicht löslich, schwer in Benzol und Chloroform, in Wasser so gut wie unlöslich. In Alkalien löst es sich leicht und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhält man eine Monoacetylverbindung, welche, aus Essigsäure umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 185° bildet. Die Analyse des Körpers gab nachfolgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_4$
C	73.54	73.53 pCt.
H	4.98	4.73 »

Versetzt man die alkalische Lösung des Phenolisatins mit Ferricyankalium, so entsteht eine tief rothviolette Färbung, welche mit der Zeit wieder verschwindet. Obwohl es nicht gelang, dieses Oxydationsproduct im reinen Zustande zu erhalten, so ist doch aller Wahrscheinlichkeit nach anzunehmen, dass es ein durch Wasseraufnahme und nachherige Kohlensäure- und Wasserabspaltung entstandenes Amidobenzaurin ist von der Formel:

$$C \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . O \end{cases}$$

Anisolisatin. Anisol verbindet sich ebenso wie Toluol beim Behandeln mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure. Nur ist für die Darstellung zu bemerken, dass es zweckmässig ist, einen Ueberschuss von Isatin anzuwenden. Die in ähnlicher Weise wie oben isolirte Verbindung wird nach der Reinigung mit Thierkohle aus Aether umkrystallisirt und so in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° erhalten. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{22}H_{19}NO_3$
C	76.32	76.37	76.52 pCt.
H	5.64	5.60	5.50 »

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wird dagegen von Alkalien ebenso wenig wie das Toluisatin gelöst.

IV. Isatin und tertiäre Basen.

Dimethylanilinisatin. Zur Darstellung desselben wird Isatin mit einem Ueberschusse von Dimethylanilin und Chlorzink 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Reactionsmasse hierauf mit Wasser ver-

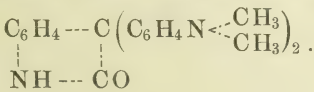
setzt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrome abdestillirt. Das mehr oder weniger grün gefärbte Reactionsproduct wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man die neue Verbindung in Form farbloser, glänzender, prachtvoll ausgebildeter Prismen vom Schmelzpunkt 234° erhält.

Die Analyse ergab:

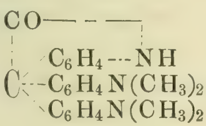
	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{25}N_3O$
C	77.33	77.62 pCt.
H	6.99	6.73 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht auf und wird durch Alkalien unverändert wieder ausgefällt.

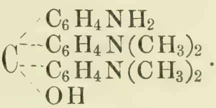
Wie die Analyse zeigt, entsteht die eben beschriebene Base durch Vertretung eines Sauerstoffatoms im Isatin durch zwei Dimethylanilinreste, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Behandelt man eine saure Lösung der Base mit Oxydationsmitteln, wie Braunstein, Mennige, Chloranil u. s. w., so erhält man einen prachtvoll blaugrünen Farbstoff, der jedoch nur bei Anwendung einer essigsauren Lösung beständig, bei Anwesenheit von Mineralsäuren dagegen sehr vergänglich ist. Es ist demnach wohl kaum zweifelhaft, dass dieses Oxydationsproduct identisch ist mit dem von O. Fischer und C. Schmidt[1]) entdeckten Orthoamidobittermandelölgrün. Seine Bildung aus dem Condensationsproducte von Isatin und Dimethylanilin erklärt sich dann durch gleichzeitige Wasseraufnahme Kohlensäureabspaltung und Oxydation.



Dimethylanilin-isatin.



Farbbase des Orthoamidobittermandelölgrüns.

[1]) Diese Berichte XVII, 1893.

525. Karl Seubert: Analyse gasförmiger halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 14. October.)

Bei der Analyse von Methylchlorid durch Verpuffen mit Sauerstoff und Luft im Bunsen'schen Eudiometer erhielt G. Schlegel [1]) Resultate, welche der Umsetzungsgleichung

$$CH_3Cl + 1.5\,O_2 = CO_2 + H_2O + HCl$$

entsprachen. Kurze Zeit nachher fand ich, [2]) dass bei der Verbrennung von Methylbromid mit Sauerstoff der chemische Vorgang nach dem Schema

$$CH_3Br + 1.75\,O_2 = CO_2 + 1.5\,H_2O + {}^1/_2\,Br_2$$

verlaufe. Es erschien wünschenswerth durch weitere Versuche festzustellen, in welchem Maasse dieses Verhalten zur Analyse gasförmiger Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffradicale verwendbar ist. Untersucht wurden nachstehende Verbindungen:

I. Fluoride: Aethyl-, Propyl- und Butylfluorid [3]);
II. Chloride: Methyl- und Aethylchlorid;
III. Bromide: Methylbromid.

Es ergab sich, dass die genannten Fluoride und Chloride bei der Verpuffung mit der genügenden Menge Sauerstoff stets neben Kohlensäure und Wasser Halogenwasserstoff liefern, entsprechend der allgemeinen Gleichung

$$C_nH_{2n+1}R + 1.5\,n\,O_2 = n\,CO_2 + n\,H_2O + HR.$$

Der gebildete Halogenwasserstoff wird von dem Wasser im Eudiometer absorbirt, verschwindet also für die Messung, so dass die Alkylfluoride und -Chloride in Bezug auf die bei ihrer Verbrennung auftretende Contraction (und Wasserbildung) und Kohlensäure sich wie

---

1) Ann. Chem. Pharm. 226, 150.

2) Die betreffende Analyse findet sich in H. Bauer's Inaug.-Diss. Tüb. 1884 und Ann. Chem. Pharm. 229, 189; vergl. auch 226, 151, Anmerkung.

3) Diese Gase wurden von Herrn stud. Giersbach aus saurem Kaliumfluorid und den betreffenden alkylschwefelsauren Kaliumsalzen dargestellt. Leider waren die Mengen des erstmals dargestellten Propyl- und Butylfluorids zu gering, um mehr als das unten angeführte über ihre Eigenschaften feststellen zu können.

Alkylene mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen verhalten, denn bei diesen verläuft die Reaction:

$$C_nH_{2n} + 1.5\,n\,O_2 = n\,CO_2 + n\,H_2O.$$

Die Verbrennung allein vermag demnach keinen Aufschluss zu geben, ob eine Halogenalkylverbindung oder ein Alkylen vorliegt, vielmehr muss in ersterem Falle der gebildete Halogenwasserstoff nachgewiesen werden.

Die Chlorwasserstoffsäure ist leicht zu ermitteln, wenn man die Verpuffung des Gases über etwas Wasser vornimmt, dieses vom Quecksilber trennt und mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt; auch kann die zur Absorption der Kohlensäure verwendete Natronlauge entsprechend auf Chlor geprüft werden. Schwieriger ist der Nachweis der Flusssäure; es ist mir bei den ausserordentlich geringen Mengen, um die es sich hier handelt (etwa 1 ccm Gas!) keine der directen Reactionen gelungen. Wohl aber war die Bildung von Säure unzweifelhaft nachzuweisen durch Verpuffen des Gases über Wasser, das mit empfindlicher Lakmustinktur gefärbt war. Sofort nach der Explosion schlug die Farbe in zwiebelroth um und blieb auch bei längerem Kochen unverändert. Die Kohlensäure dagegen färbt, wie ich durch Gegenversuche festgestellt habe, unter dem nach der Verpuffung herrschenden geringen Drucke den Indicator noch nicht nach Art der Säuren, sondern erst nach wesentlicher Steigerung des Druckes und dann in der bekannten unbeständigen Weise.

Von bromsubstituirten Kohlenwasserstoffen kommt nur das Methylbromid hier in Betracht. Dasselbe verpufft, wie ohne Zweifel auch seine Homologen und die Jodide, nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}R + \left(n + .\frac{n+0.5}{2}\right)O_2 = nCO_2 + (n+0.5)\,H_2O + {}^1/_2\,R_2.$$

In diesem Falle wird Halogen frei von dem Quecksilber aufgenommen und entzieht sich so der Messung. Die Bromide und Jodide verhalten sich demnach bei der Verbrennung im Eudiometer wie die entsprechenden isolirten Alkoholradicale sich verhalten würden. Das Brom ist unmittelbar nach der Verpuffung an der Farbe seines Dampfes sicher zu erkennen.

Auf diese Weise ist die Anwesenheit und Natur der Halogene in ihren gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen rasch und leicht zu ermitteln.

Es war sodann zu untersuchen, ob der chemische Vorgang bei der Verpuffung dieser Gase genügend genau nach den angeführten Gleichungen verläuft, um eine quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff und damit die Ermittelung der betreffenden Alkyle zu gestatten.

Es wurden die oben genannten Gase wie auch schon behufs Nachweis der Halogene in dem von Lothar Meyer und mir früher[1]) beschriebenen Eudiometer bei stark vermindertem Drucke der Verbrennung unterworfen. Den Gasen wurde etwas mehr als die berechnete Menge Sauerstoff zugefügt und der Ueberschuss des letzteren häufig noch durch Verpuffen mit Wasserstoff direct bestimmt.

Der Kürze halber sind die Gasvolumina nachstehend in Theilstrichen der Eudiometerscala und reducirt auf 0^0 und 1 m Druck angegeben; je 12 Theilstriche entsprechen einem Volum von 2.4 ccm, ein Theilstrich also 0.2 ccm.

1. Aethylfluorid.

Das Gas wurde aus äthylschwefelsaurem Kalium und saurem Kaliumfluorid bereitet und durch Aetzkali von der beigemengten Kohlensäure (bis 25 pCt.) befreit.

Vorgang: $\underset{4\ \text{Vol.}}{C_2H_5F + 3O_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2CO_2} + 2H_2O + HF$

Mithin beträgt die Contraction $\mathfrak{C} = 2$ Vol. oder $\frac{\mathfrak{C}}{2}$ = dem Volumen des brennbaren Gases $\mathfrak{B}$; die Kohlensäure $\mathfrak{K}$ ebenfalls 2 Volumina oder $\frac{\mathfrak{K}}{2} = \mathfrak{B}$. Der Druck vor der Verpuffung betrug 200 mm.

Versuch I.

Aethylfluorid	7.410	$\mathfrak{B} = 7.410$
Contraction	14.980	$\frac{\mathfrak{C}}{2} = 7.490$
Kohlensäure	14.775	$\frac{\mathfrak{K}}{2} = 7.388$

Versuch II. Druck 189 qmm.

Aethylfluorid	6.532	$\mathfrak{B} = 6.532$
Contraction	13.099	$\frac{\mathfrak{C}}{2} = 6.549$
Kohlensäure	12.988	$\frac{\mathfrak{K}}{2} = 6.494$

In diesem Versuche wurde der zurückbleibende Sauerstoff mit einem Ueberschusse von Wasserstoff verpufft und aus der zweiten Contraction zu 7.062 gefunden statt 7.136, eine Abweichung, die inner-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 87 u. ff. Ueber die Berechnung der Gasanalysen siehe Lothar Meyer, das., S. 115; vgl. auch den Art. »Analyse, volumetrische, von Gasen« im Handwörterbuch d. Chem. Bd. 1, S. 497 u. ff. von Dittmar.

halb der zulässigen Fehlergrenzen liegt. Das Aethylfluorid war somit als rein zu betrachten, was auch daraus hervorgeht, dass 19.629 Sauerstoff zur Verbrennung verbraucht wurden, während die Theorie nach obiger Formel $3 \times 6.532 = 19.596$ verlangt.

2. Propylfluorid.

Dieses Gas bildet sich beim Erhitzen von propylschwefelsaurem Kalium mit saurem Kaliumfluorid in relativ geringer Menge. Daneben treten Kohlensäure, bedeutende Mengen von Kohlenoxyd und auch freier Sauerstoff auf.[1]) Propylfluorid ist ein ätherisch riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das mit Sauerstoff lebhaft und mit violettrothem Lichte verpufft. Es wurde mit pyrogallussaurem Kalium und Kupferchlorür gereinigt.

Vorgang: $\underset{5.5\ \text{Vol.}}{C_3H_7F + 4.5\,O_2} = \underset{3\ \text{Vol.}}{3\,CO_2} + 3\,H_2O + HF$

Demnach Contraction 2.5 Vol. oder $\frac{2}{5}\mathfrak{C} = \mathfrak{B}$ und Kohlensäure 3 Vol. oder $\frac{\mathfrak{K}}{3} = \mathfrak{B}$.

Versuch I. Druck 164.6 mm.

Propylfluorid	3.261	$\mathfrak{B}$	= 3.122 [2])
Contraction	7.906	$\frac{2}{5}\mathfrak{C}$	= 3.162
Kohlensäure	9.471	$\frac{\mathfrak{K}}{3}$	= 3.157

Versuch II. Mit Gas einer neuen Darstellung. Druck 165,4 mm.

Propylfluorid	4.240	$\mathfrak{B}$	= 4.240
Contraction	10.431	$\frac{2}{5}\mathfrak{C}$	= 4.172
Kohlensäure	12.459	$\frac{\mathfrak{K}}{3}$	= 4.153

Versuch III. Druck 170 mm.

Propylfluorid	5.877	$\mathfrak{B}$	= 5.877
Contraction	14.673	$\frac{2}{5}\mathfrak{C}$	= 5.869
Kohlensäure	17.469	$\frac{\mathfrak{K}}{3}$	= 5.823

---

[1]) Aehnlich beim Butylfluorid; der etwas verwickelte Vorgang ist noch nicht aufgeklärt.

[2]) Die Bestimmung des restirenden Sauerstoffs hatte einen Gehalt des Gases von 0.139 Stickstoff ergeben, der hier von der angewandten Menge in Abzug gebracht ist.

3. Butylfluorid.

Aus butylschwefelsaurem Kalium und saurem Kaliumfluorid dargestellt; dem Propylfluorid sehr ähnlich.

$$\text{Vorgang: } \underset{7\text{ Vol.}}{C_4H_9F + 6O_2} = \underset{4\text{ Vol.}}{4CO_2} + 4H_2O + HF$$

$$\text{Contraction 3 Vol. oder } \frac{\mathfrak{C}}{3} = \mathfrak{B}$$

$$\text{Kohlensäure 4 Vol. oder } \frac{\mathfrak{K}}{4} = \mathfrak{B}$$

Versuch I. Druck 200 mm.

Butylfluorid	4.293	$\mathfrak{B}$	= 4.137 [1])
Contraction	12.212	$\frac{\mathfrak{C}}{3}$	= 4.071
Kohlensäure	15.804	$\frac{\mathfrak{K}}{4}$	= 3.951

Versuch II. Druck 245.6 mm.

Butylfluorid	5.960	$\mathfrak{B}$	= 5.745 [2])
Contraction	17.236	$\frac{\mathfrak{C}}{3}$	= 5.745
Kohlensäure	22.462	$\frac{\mathfrak{K}}{4}$	= 5.616

Versuch III. Druck 218.4 mm.

Butylfluorid	4.947	$\mathfrak{B}$	= 4.777 [3])
Contraction	14.333	$\frac{\mathfrak{C}}{3}$	= 4.778
Kohlensäure	18.685	$\frac{\mathfrak{K}}{4}$	= 4.671

4. Methylchlorid.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Zinkchlorid in Methylalkohol dargestellt.

$$\text{Vorgang: } \underset{2.5\text{ Vol.}}{CH_3Cl + 1.5O_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} + H_2O + HCl$$

$$\text{Contraction 1.5 Vol. oder } \frac{2}{3}\mathfrak{C} = \mathfrak{B}$$

$$\text{Kohlensäure 1 Vol. oder } \mathfrak{K} = \mathfrak{B}$$

Versuch I. Die Verpuffung erfolgte erst bei 300 mm Druck mit starkem Schlage; das Quecksilber wurde etwas angegriffen in Folge der Bildung von freiem Chlor (vergl. unten Aethylchlorid).

---

[1]) Die Verpuffung des Gasrestes mit Wasserstoff ergab einen Gehalt von 0.156 Sauerstoff, der hier in Abzug gebracht ist.

[2]) Abzüglich 0.215 Sauerstoff im Gase.

[3]) Abzüglich 0.170 Sauerstoff im Gase.

Methylchlorid	12.749	$\mathfrak{B}$	= 12.749
Contraction	18.491	$\frac{2}{3}\mathfrak{C}$	= 12.327
Kohlensäure	13.464	$\mathfrak{K}$	= 13.464

Der Verbrauch an Sauerstoff betrug 18.206, während von der Theorie $1.5 \times 12.749 = 19.124$ verlangt werden. Das Gas war demnach nicht völlig rein.

Versuch II. Verpuffung durch den starken Funken eines Rühmkorff'schen Inductors bei 150 mm.

Methylchlorid	12.637	$\mathfrak{B}$	= 12.637
Contraction	17.009	$\frac{2}{3}\mathfrak{C}$	= 11.339
Kohlensäure	14.678	$\mathfrak{K}$	= 14.678

In diesem Versuche war das Eudiometer nur schwach benetzt worden, wodurch offenbar der Kohlensäure etwas Chlorwasserstoff beigemengt war. Zieht man 1.947, d. h. diejenige Grösse, um welche die Contraction geringer ist als die theoretisch geforderte Zahl 18.956, von der Kohlensäure ab, so ergiebt diese $\mathfrak{K} = 12.731$. Für den normalen Verlauf der Reaction spricht auch der Sauerstoffverbrauch von 19.050, welcher dem von der Umsetzungsgleichung $1.5 \times 12.637 = 18.957$ verlangten sehr nahe kommt.

Versuch III. Im stark genetzten Eudiometer. Druck 150 mm.

Methylchlorid	12.468	$\mathfrak{B}$	= 12.468
Contraction	19.466	$\frac{2}{3}\mathfrak{C}$	= 12.977
Kohlensäure	11.615	$\mathfrak{K}$	= 11.615

Auch hier stimmt der Verbrauch an Sauerstoff, 18.613, mit dem berechneten $1.5 \times 12.468 = 18.702$ sehr nahe überein, während die Werthe aus $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{K}$ stark auseinander gehen. Es rührt dies vermuthlich von der Absorption von Kohlensäure im Wasser her; schlägt man das Plus der Contraction mit 0.764 zur Kohlensäure, so ergiebt diese 12.379. Der gewöhnliche Grad der Benetzung hat sich auch hier am zweckmässigsten erwiesen.

5. Aethylchlorid.

Vorgang: $C_2H_5Cl + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + HCl$
4 Vol. 2 Vol.

Demnach Contraction 2 Vol. oder $\frac{\mathfrak{C}}{2} = \mathfrak{B}$

Kohlensäure 2 Vol. oder $\frac{\mathfrak{K}}{2} = \mathfrak{B}$

Das Quecksilber war nach der Verpuffung stets schwach angegriffen in Folge der Bildung von etwas freiem Chlor. Das Auftreten von Chlor wurde bestätigt durch einen Versuch, in welchem die Explosion über Jodkaliumlösung ausgeführt wurde; letztere färbte sich sofort gelb und lieferte die Reactionen des freien Jodes.

Es verläuft also die Reaction nur zum kleinsten Theile nach der Gleichung:

$$\underset{4.25\ \text{Vol.}}{C_2H_5Cl + 3.25\,O_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,CO_2} + 2.5\,H_2O + \frac{1}{2}Cl_2$$

Während die Kohlensäure unverändert 2 Vol. beträgt, steigt die Contraction von 2 auf 2.25 Vol., wird daher in Folge der Bildung von freiem Chlor zu gross beobachtet werden, ebenso der Verbrauch an Sauerstoff, wie dies in den nachstehenden drei Versuchen der Fall war.

Versuch I. Druck 200.4 mm.

Aethylchlorid	7.443	$\mathfrak{B} = 7.443$
Contraction	16.388	$\frac{\mathfrak{C}}{2} = 8.194$
Kohlensäure	14.303	$\frac{\mathfrak{K}}{2} = 7.151$

Der Verbrauch an Sauerstoff berechnet sich nach der ersten Gleichung zu $3 \times 7.443 = 22.329$, während in der That 23.248 verbraucht wurden.

Versuch II. Druck 193.5 mm.

Aethylchlorid	7.316	$\mathfrak{B} = 7.316$
Contraction	16.169	$\frac{\mathfrak{C}}{2} = 8.085$
Kohlensäure	14.171	$\frac{\mathfrak{K}}{2} = 7.086$

Auch hier hat sich die Contraction zu gross ergeben und dem berechneten Verbrauche an Sauerstoff von 21.948 gegenüber steht ein beobachteter von 23.024.

Versuch III. Druck 206.8 mm.

Aethylchlorid	8.273	$\mathfrak{B} = 8.273$
Contraction	17.762	$\frac{\mathfrak{C}}{2} = 8.881$
Kohlensäure	16.632	$\frac{\mathfrak{K}}{2} = 8.316$

Der Rest an Sauerstoff, 3.584 Theilstriche, wurde zur Controle mit Wasserstoff verpufft und aus der Contraction 3.532 gefunden; das Aethylchlorid war somit rein.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 18, 293.

Auch in diesem Versuche ist die Contraction und der Verbrauch an Sauerstoff mit 26.121 zu gross gefunden, da sich für letzteren nur 24.819 aus der ersten Gleichung berechnen.

6. Methylbromid.

Die Verbindung war nach Merrill[1]) aus Methylalkohol, rothem Phosphor und Brom dargestellt.

$$\text{Vorgang: } \underset{2.75 \text{ Vol.}}{CH_3Br + 1.75\,O_2} = \underset{1 \text{ Vol.}}{CO_2} + 1.5\,H_2O + \tfrac{1}{2}Br_2$$

$$\text{Mithin Contraction } 1.75 \text{ Vol. oder } \frac{4}{7}\mathfrak{C} = \mathfrak{B}$$

$$\text{Kohlensäure } 1 \text{ Vol. oder } \mathfrak{K} = \mathfrak{B}$$

Die Verpuffung erfolgte bei etwa 200 mm Druck erst nach mehrmaligem Ueberschlagen des schwachen Funkens eines kleinen Chromsäureelementes. Dabei zeigte sich vor der Entzündung an den Drähten ein schweres, weisses Wölkchen, wohl von Bromwasserstoff herrührend. Neben der oben angeführten Reaction tritt unter Umständen, wenn auch in sehr geringem Maasse, nachstehende auf:

$$\underset{2.5 \text{ Vol.}}{CH_3Br + 1.5\,O_2} = \underset{1 \text{ Vol.}}{CO_2} + H_2O + HBr$$

Die Contraction wird dann 1.5 Vol. statt 1.75, der Sauerstoffverbrauch ebenfalls 1.5 statt 1.75, beide werden demnach in diesem Falle zu gering gefunden werden.

Der kräftige Funke einer Leydener Flasche bewirkt sofort die Verpuffung. Die Absorption des Bromes durch das Quecksilber erfolgt ziemlich rasch und war nach zwei Stunden stets vollendet; durch Steigerung des Druckes kann sie erheblich beschleunigt werden. Da jedoch das entstandene Bromür leicht an der Eudiometerwand haftet und dann die Ablesung erschwert, so lässt man die Absorption bei einem geringeren Drucke als dem für die Ablesung einzustellenden vor sich gehen; beim schliesslichen Heben durchbricht die Quecksilberkuppe die über ihr lagernde Haut des Quecksilbersalzes und erscheint blank an einer gleichfalls blanken Stelle des Eudiometers, so dass die Ablesung mit der gleichen Schärfe wie sonst geschehen kann.

Versuch I [1]).

Methylbromid	16.165	$\mathfrak{B}$	= 16.165
Contraction	28.487	$\frac{4}{7}\mathfrak{C}$	= 16.278
Kohlensäure	16.354	$\mathfrak{K}$	= 16.354

[1]) Das zu diesem Versuche dienende Gas hatte H. Bauer durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dichlormethoxylacetonitril erhalten (Ann. Chem. Pharm. 229, 187); die Analyse wurde im Bunsen'schen Eudiometer ausgeführt.

Statt des berechneten Verbrauches an Sauerstoff von 28.289 wurde ein solcher von 28.476 beobachtet, es hatte also keine Bildung von Bromwasserstoff stattgefunden.

Versuch II. Druck 270 mm; die Explosion erfolgt lebhaft und mit starkem weissgelbem Lichte.

Methylbromid	13.925	$\mathfrak{B} = 13.925$
Contraction	23.667	$\frac{4}{7}\mathfrak{C} = 13.524$
Kohlensäure	13.745	$\mathfrak{K} = 13.745$

Der Verbrauch an Sauerstoff betrug statt der berechneten 24.369 nur 23.487 Theilstriche, eine Folge der Bildung von Bromwasserstoff, die auch durch das Auftreten weisser Nebel vor der Explosion sich bemerklich machte.

Versuch III. Druck 200 mm.

Methylbromid	10.956	$\mathfrak{B} = 10.956$
Contraction	18.750	$\frac{4}{7}\mathfrak{C} = 10.714$
Kohlensäure	10.661	$\mathfrak{K} = 10.661$

Verbrauch an Sauerstoff 18.455 statt 19.173.

Versuch IV. Druck 201.2 mm.

Methylbromid	11.116	$\mathfrak{B} = 11.116$
Contraction	18.981	$\frac{4}{7}\mathfrak{C} = 10.846$
Kohlensäure	10.918	$\mathfrak{K} = 10.918$

Verbrauch an Sauerstoff 18.783 statt der berechneten 19.453. Der Rest des Gases nach der Absorption der Kohlensäure betrug 6.069 Theilstriche; die Verpuffung mit Wasserstoff ergab darin 6.001 Sauerstoff, das Methylbromid war somit frei von Luft.

Versuch V. Druck 189 mm.

Methylbromid	10.148	$\mathfrak{B} = 10.148$
Contraction	17.687	$\frac{4}{7}\mathfrak{C} = 10.107$
Kohlensäure	9.381	$\mathfrak{K} = 9.381$

Der Verbrauch an Sauerstoff betrug 16.920, statt 17.759. Auch hier erwies sich der Ueberschuss des Sauerstoffes als rein, indem die Verpuffung mit Wasserstoff ihn zu 7.263, statt 7.326, ergab.

Nachstehend gebe ich eine

Zusammenstellung der quantitativen Bestimmungen.

	Nummer der Versuche: I.	II.	III.	IV.	V.
Aethylfluorid.					
Angewandt	7.410	6.532	—	—	—
Aus der Contraction	7.490	6.549	—	—	—
Aus der Kohlensäure	7.388	6.494	—	—	—
Propylfluorid.					
Angewandt	3.122	4.240	5.877	—	—
Aus der Contraction	3.162	4.172	5.869	—	—
Aus der Kohlensäure	3.157	4.153	5.823	—	—
Butylfluorid.					
Angewandt	4.137	5.745	4.777	—	—
Aus der Contraction	4.071	5.745	4.778	—	—
Aus der Kohlensäure	3.951	5.616	4.671	—	—
Methylchlorid.					
Angewandt	12.749	12.637	12.468	—	—
Aus der Contraction	12.327	11.339	12.977	—	—
Aus der Kohlensäure	13.464	14.678	11.615	—	—
Aethylchlorid.					
Angewandt	7.443	7.316	8.273	—	—
Aus der Contraction	8.194	8.085	8.881	—	—
Aus der Kohlensäure	7.151	7.086	8.316	—	—
Methylbromid.					
Angewandt	16.165	13.925	10.956	11.116	10.148
Aus der Contraction	16.278	13.524	10.714	10.846	10.107
Aus der Kohlensäure	16.354	13.745	10.661	10.918	9.381

Die Zahlenangaben bedeuten Theilstriche des Eudiometers, reducirt auf 0^0 und 1 m Druck. 1 Theilstrich entspricht 0.2 ccm.

Die Beurtheilung der Versuchsergebnisse wird erleichtert, wenn man, wie in nachstehender Uebersicht, die beobachtete Contraction und Kohlensäure mit der von der Theorie geforderten vergleicht.

Für je 1 Volum	Contraction 𝔈						Kohlensäure 𝔎					
	berechnet	gefunden					berechnet	gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.		I.	II.	III.	IV.	V.
Aethylfluorid	2.0	2.02	2.01	—	—	—	2.0	1.99	1.99	—	—	—
Propylfluorid	2.5	2.53	2.46	2.50	—	—	3.0	3.03	2.94	2.97	—	—
Butylfluorid	3.0	2.95	3.00	3.00	—	—	4.0	3.82	3.91	3.91	—	—
Methylchlorid	1.5	1.45	1.35	1.56	—	—	1.0	1.06	1.16	0.93	—	—
Aethylchlorid	2.0	2.20	2.21	2.15	—	—	2.0	1.92	1.94	2.01	—	—
Methylbromid	1.75	1.76	1.70	1.71	1.71	1.74	1.0	1.01	0.99	0.97	0.98	0.92

Es fällt sofort auf, dass die Analysen der Fluorverbindungen die zuverlässigsten Ergebnisse liefern, während die aus der Contraction für das Aethylchlorid berechneten Werthe einen constanten Fehler zeigen, eine Folge der oben besprochenen Bildung von freiem Chlor. Die Bestimmung der Kohlensäure ergab meist zufriedenstellende Resultate.

Das Ergebniss dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen:

1. Bei der Verpuffung halogensubstituirter gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff in geringem Ueberschusse und bei niederem Drucke bilden die Fluor- und Chlorverbindungen die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren neben Kohlensäure und Wasser, die Bromverbindungen aber freies Brom, Wasser und Kohlensäure. Während für die Fluorverbindungen diese Umsetzung mit voller Schärfe zu gelten scheint, kann bei den Chloriden nachweisbar etwas freies Chlor, bei den Bromiden wenig Bromwasserstoffsäure unter den Verbrennungsproducten auftreten.

2. Diese Reactionen lassen sich zum qualitativen Nachweise der Halogene in diesen Gasen verwerthen. Die quantitative Analyse fällt zwar aus den in der Abhandlung angegebenen Gründen nicht völlig scharf aus, giebt aber für viele Fälle hinreichend genaue Resultate. Das Verfahren ist mit sehr geringen Mengen des Gases (etwa 1 ccm) schon ausführbar.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Halogene bei diesen Verbrennungen in Uebereinstimmung ist mit dem, welches sie in freiem Zustande und als Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung zeigen: Freies Chlor zersetzt das Wasser schon im diffusen Tageslichte, zunächst unter Bildung von Salzsäure; Brom und Jod bleiben in Wasser fast unverändert; andererseits sind Fluor- und Chlorwasserstoffsäure auch in concentrirter wässriger Lösung beständig, während bei Brom- und mehr noch bei Jodwasserstoffsäure die Abspaltung des Halogens mit grosser Leichtigkeit erfolgt.

Tübingen, den 12. October 1885.

526. K. Auwers: Zur Kenntniss des Pseudocumenols und des Pseudocumidins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXIII.]

(Eingegangen am 6. October.)

Vor einiger Zeit theilte ich an dieser Stelle[1]) einige Beobachtungen über Derivate des Pseudocumenols mit, denen ich jetzt einige Ergänzungen zufügen will. Indem ich bezüglich der genauen Beschreibung der Versuche und der analytischen Belege auf die von mir an anderem Orte[2]) gegebene ausführliche Darstellung verweise, begnüge

[1]) Diese Berichte XVII, 2976 ff.

[2]) Auwers, Inaugural-Dissertation. Berlin, 1885.

ich mich hier, die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit kurz aufzuführen.

Es wurde früher über die Einwirkung von Chloroform und wässerigem Alkali auf ψ-Cumenol berichtet, welche als Hauptproduct einen chlorhaltigen Körper von der empirischen Formel $C_{10}H_{12}Cl_2O$ liefert. Ganz analog verläuft die Reaction, wenn man das Chloroform durch Bromoform ersetzt. Der bromhaltige Körper, der in diesem Falle neben dem Oxyaldehyd entsteht, schmilzt bei 105°, besitzt die empirische Formel

$$C_{10}H_{12}Br_2O,$$

ist wie der Chlorkörper durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und verhält sich den einzelnen Lösungsmitteln sowie den meisten Reagentien gegenüber ganz ähnlich wie jener. Dagegen wirkt alkoholisches Kali verschieden auf beide Körper: während die Chlorverbindung auch bei längerer Digestion im Rohr bei 100° von diesem Agens nicht angegriffen wird, entzieht dasselbe der Bromverbindung schon bei mässiger Temperatur (50—60°) Brom, wobei neben viel harziger Substanz in geringer Menge ein in Alkali löslicher Körper entsteht.

Die Constitution dieser halogenhaltigen Verbindungen hat sich bis jetzt noch nicht sicher feststellen lassen, einmal weil nur verhältnissmässig geringe Mengen der Substanzen zu Gebote standen, vor allem aber weil die Körper keine glatten Reactionen gaben, sondern unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien stets fast vollständig verharzten, so dass ihre Umwandlungsproducte nicht in genügender Weise untersucht werden konnten. Nur so viel ergiebt sich aus vielfachen Versuchen, dass die fraglichen Körper ätherartige Verbindungen des Pseudocumenols sind, von deren Halogenatomen sich mindestens eines in einer Seitenkette befindet.

Jodoform wirkt unter den gleichen Bedingungen viel träger auf das Pseudocumenol ein: es entsteht neben Oxyaldehyd nur wenig eines jodhaltigen Körpers, der wegen der Schwierigkeit, genügende Mengen von ihm in reinem Zustand zu erhalten, nicht näher untersucht wurde.

Aus gewöhnlichem Phenol lassen sich, wie in grossem Maassstabe angestellte Versuche gezeigt haben, analoge halogenhaltige Körper in irgend erheblicher Menge nicht gewinnen.

Dagegen wurde bei diesen Versuchen der zuerst von Tiemann[1]) dargestellte Triphenylorthoameisensäureester, $H.C(O.C_6H_5O)_3$, gewonnen. Der Körper wurde zunächst in weissen Nadeln erhalten, die bei 70—71° schmolzen; nach wiederholtem Umkrystallisiren schieden sich jedoch aus der alkoholischen Lösung bei langsamer Verdunstung

[1]) Tiemann, diese Berichte XV, 2685.

wohl ausgebildete, glänzende, durchsichtige Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 76—77° lag. (Tiemann: 70—71°.) Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Aether und Chloroform, und zeigt im Uebrigen alle die von Tiemann angegebenen Eigenschaften.

Dibrompseudocumenolmethyläther,
$C_6Br_2(CH_3)_3O . CH_3$ [2, 5; 1, 3, 4; 6].

Einen Körper, der mit der oben beschriebenen Bromverbindung isomer aber nicht identisch ist, erhält man, wenn man zu dem ψ-Cumenolmethyläther bei gewöhnlicher Temperatur so lange Brom zutropft, bis das Reactionsproduct zu einer festen Masse erstarrt ist. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt bildet die Verbindung derbe, weisse, glasglänzende Nadeln, die constant bei 96° schmelzen; sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzol. Dieser Körper wird von alkoholischem Kali auch bei mehrstündiger Digestion nicht angegriffen.

Synthetisch gewinnt man ihn durch Methylirung des Dibrom-ψ-cumenols, er enthält also beide Bromatome im Kern und entspricht demnach der Formel $C_6Br_2(CH_3)_3O . CH_3$. Die Spaltung in seine Componenten erfolgt sehr schwierig: selbst nach mehrtägigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° ist nur ein äusserst geringer Bruchtheil der angewandten Menge zerlegt.

Der Methyläther des Pseudocumenols bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 209—211° siedet (Hofmann, 213—214°)[1]).

Die Bromsubstitutionsproducte des freien ψ-Cumenols sind schon von Reuter[2]) dargestellt worden. Man erhält ein Monobromderivat, wenn man eine Lösung des Phenols in viel Eisessig unter Abkühlung bromirt; bei Anwendung einer concentrirten Lösung bildet sich unter starker Wärmeentwicklung das Dibromderivat. Ersteres krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 35° schmelzen (Reuter: 32°) und in Wasser unlöslich, in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich sind. Das Dibrompseudocumenol bildet farblose, lange, schmale Prismen und Nadeln, schmilzt bei 149° (Reuter: 149—150°), löst sich nicht in Wasser, mässig leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht dagegen in Aether und Chloroform.

[1]) Hofmann, diese Berichte XVII, 1918.

[2]) Reuter, diese Berichte XI, 29 f.

m-Nitropseudocumenol, $C_6H(CH_3)_3 . NO_2 . OH$ [1, 3, 4; 2; 6].

Im Früheren wurde ein Körper von der Formel $C_9H_{10}N_2O_5$ beschrieben, der seinem Verhalten nach als ein Nitropseudocumenolsalpetersäureester anzusehen ist. Wenn diese Auffassung des Körpers richtig ist, so wird das Zersetzungsproduct desselben ein Nitropseudocumenol sein. Mag man indess den Ester mit Alkalien oder Ammoniak oder kochendem Wasser spalten, in jedem Falle tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein, so dass ein Gemenge schmieriger Producte entsteht, aus dem sich kaum Spuren einer krystallisirten Materie isoliren lassen. Dampft man dagegen eine alkoholische Lösung des Esters auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ein und behandelt die Masse mit Wasserdampf, so geht ein gelbrothes Oel über, das rasch krystallinisch erstarrt. Nach weiterer Reinigung erhält man aus einer concentrirten alkoholischen Lösung lange, rothgelbe, fettglänzende Nadeln und Prismen von einer Substanz, die der Analyse zufolge das erwartete Nitropseudocumenol ist, und zwar das Metaderivat, da der Körper bei der Reduction das früher erwähnte *m*-Amidopseudocumenol liefert. Die Formel des Körpers ist demnach

$$C_6H(CH_3)_3 . NO_2 . OH [1, 3, 4; 2; 6].$$

Derselbe Körper entsteht auch, wenn man den Salpetersäureester in kaltem Alkohol löst, stärkste wässerige Salzsäure zusetzt und das Gemenge stehen lässt, bis aller Alkohol verdunstet ist.

Die Verbindung schmilzt bei 48^0 und ist ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln, desgleichen löst sie sich leicht mit tiefrother Farbe in wässerigen Aetzalkalien, deren Carbonaten und Ammoniak; durch Säuren wird sie aus diesen Lösungen unverändert wieder ausgefällt. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure — 1 Theil rothe, rauchende Salpetersäure auf 4—5 Theile Wasser — wird der Körper wieder in seinen Salpetersäureester, aus dem er entstanden ist, zurückverwandelt.

Durch directe Nitrirung des Pseudocumenols erhält man unter den mannichfachsten Bedingungen stets nur äusserst geringe Mengen von Nitro-ψ-cumenol, da sich fast stets der oft erwähnte Salpetersäureester bildet, bezw. harzige oder ölige, nicht charakteristische Substanzen.

m-Nitropseudocumenolmethyläther,
$C_6H(CH_3)_3 . NO_2 . O . CH_3$ [1, 3, 4; 2; 6].

Auffallend erscheint, dass sich diese Esterbildung nicht nur bei der Nitrirung des freien Phenols vollzieht, sondern auch die Alkyle der Phenoläther durch die Nitrogruppe verdrängt werden. Versucht man z. B. den ψ-Cumenolmethyläther auf irgend eine Weise zu nitri-

ren, so erhält man je nach den Bedingungen des Versuches entweder unkrystallisirbare Substanzen, die in Alkali theils löslich, theils unlöslich sind, oder aber es bildet sich als Hauptproduct der bekannte Salpetersäureester des *m*-Nitro-ψ-cumenols — bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute — neben dem sich auch *m*-Nitro-ψ-cumenol selbst gewinnen lässt; krystallisirte Nitroderivate des Methyläthers entstehen jedoch auf diese Weise nicht. Zu denselben gelangt man nur durch Methylirung der fertigen Nitrophenole; auf diesem Wege erhält man z. B. den *m*-Nitro-ψ-cumenolmethyläther, $C_6H(CH_3)_3 . NO_2 . O . CH_3$ [1, 3, 4; 2; 6], der aus concentrirter alkoholischer Lösung in schönen, grossen, durchsichtigen Prismen und rhombischen Tafeln krystallisirt. Dieselben schmelzen constant bei 41—42° und sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, sehr leicht löslich.

Was die früher beschriebene Umwandlung des *m*-Nitro-ψ-cumenolsalpetersäureesters in das Dinitro-ψ-cumenol anlangt, so erfolgt dieselbe nicht nur, wenn man den Ester mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak übergiesst, sondern auch wenn man in eine ätherische Lösung desselben Ammoniak einleitet, oder besser noch, wenn man über den fein gepulverten Ester einen langsamen Strom trocknen Ammoniakgases streichen lässt, wobei man starke Ewärmung verhindern muss, da sonst plötzlich unter starker Gasentwicklung völlige Zersetzung eintritt. Bei normalem Verlauf der Reaction färbt sich das anfangs weisse Pulver rasch scharlachroth und besteht dann aus einem Gemenge von Dinitro-ψ-cumenol, wenig Mononitroderivat und viel harziger Substanz. Der Schmelzpunkt des reinen Dinitro-ψ-cumenols liegt übrigens nicht bei 110°, wie früher angegeben, sondern bei 112°.

Auch dieser Körper lässt sich weder aus dem Phenol, noch aus dem Mononitrophenol direct durch energische Nitrirung gewinnen.

Dipseudocumenol und Derivate.

Betreffs des Dipseudocumenols, $C_{18}H_{22}O_2$, ist nachzutragen, dass es ausser in langen Nadeln, auch in kleinen, sehr regelmässigen, diamantglänzenden, hexagonalen Krystallen auftritt; der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 173° (statt 172°).

Auch von dem Methyläther des Dipseudocumenols wurde eine grössere Menge neu dargestellt. Derselbe schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 126° (statt 124°) und erwies sich als völlig unlöslich in Alkalien. Im Einklang damit lieferten zwei Analysen, die, weil der Körper schwer verbrennlich ist, mit Bleichromat ausgeführt wurden (III, IV), Zahlen, die gut auf einen Dimethyläther stimmten, während die früheren Verbrennungen (I, II) bei Anwendung von Kupferoxyd Resultate ergeben hatten, die im Widerspruch mit dem Verhalten

des Körpers eher auf einen Monomethyläther hinwiesen. Zum Vergleich mögen die Zahlen der Analysen hier folgen:

	Theorie für $C_{20}H_{26}O_2$	Versuch I.	II.	III.	IV.	Theorie für $C_{19}H_{24}O_2$
C	80.54	79.86	80.07	80.61	80.46	80.28
H	8.72	8.78	8.60	8.74	8.80	8.45

Der Körper ist demnach unzweifelhaft der Dimethyläther des Dipseudocumenols, und es kommt ihm mithin die Formel $CH_3 . O . (CH_3)_3 . HC_6 --- C_6H(CH_3)_3 . OCH_3$ zu.

Durch Bromirung des Diphenols in essigsaurer Lösung erhält man das Dibromdipseudocumenol, $C_{18}H_{20}Br_2O_2$. Die Substanz bildet kleine, glänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt nach häufigem Umkrystallisiren bei 186—187° constant wird. Unlöslich in Wasser, ist die Verbindung schwer löslich in wässerigen Aetzalkalien, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Chloroform.

Schon früher wurde mitgetheilt, dass sich das Dipseudocumenol synthetisch durch Oxydation des Pseudocumenols mit einer Lösung von Kaliumbichromat in Eisessig gewinnen lässt. Ausser nach dieser Methode, welche die beste Ausbeute liefert (50 — 60 pCt.) erhält man den Körper auch in erheblicher Menge, wenn man ψ-Cumenol mit Salpetersäure von bestimmter Concentration — 1 Theil rothe, rauchende Säure auf 4—5 Theile Wasser — kurze Zeit schüttelt oder gelinde erwärmt; ferner augenblicklich beim Erwärmen des Phenols mit verdünnter Eisenchloridlösung. Bekanntlich werden auch die beiden Naphtole und das Thymol von wässerigem Eisenchlorid zu Dinaphtolen bezw. Dithymol oxydirt.

Bemerkenswerth ist, dass diese Neigung zur Condensation dem freien Phenol allein eigenthümlich ist, während seine Derivate, wie der Methyläther, das Monobrom- und das Mononitroderivat, sich nicht condensiren, sondern von den betreffenden Agentien meist gar nicht angegriffen werden, oder aber unter ihrem Einfluss Umwandlungen anderer Art erleiden. Behandelt man z. B. das ψ-Cumenol und sein Mononitroderivat unter genau den nämlichen Bedingungen mit Salpetersäure gleicher Concentration, so entsteht aus jenem Dipseudocumenol, aus diesem aber der Salpetersäureester des Nitropseudocumenols.

Nach den bisherigen Untersuchungen zeichnen das Pseudocumenol mithin besonders drei Eigenschaften aus: die leichte Condensirbarkeit zu Dipseudocumenol, die Fähigkeit, bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali eigenthümliche halogenhaltige Körper zu liefern, und die ausgesprochene Neigung, mit Salpetersäure Ester zu bilden.

Gleichzeitig mit der Untersuchung des Pseudocumenols wurden auch einige Versuche mit der zugehörigen Base, dem Pseudocumidin, angestellt, die hier in Kürze folgen mögen.

Aus dem Fabrikproduct gewinnt man durch einmalige Destillation und Waschen der zwischen 232—235° übergegangenen Fraction mit starkem Alkohol die Base in losen, glänzenden, weissen Krystallnadeln, die bei 63° schmelzen und nahezu völlig reine Substanz darstellen. Dieses Material wurde zu den Versuchen verwandt. Die letzten Spuren von Verunreinigungen werden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol entfernt und die Base hierbei in grossen, farblos-durchsichtigen, glänzenden Prismen gewonnen, die constant bei 68° schmelzen. (Schaper: 62°; Hofmann: 63°.) Der Siedepunkt liegt bei 234°. Im Uebrigen ist den Angaben früherer Beobachter nichts hinzuzufügen.

Durch Erhitzen der Base mit Eisessig (nach circa 3 Stunden Ausbeute: circa 80 pCt.) oder besser mit Essigsäureanhydrid (nach circa 1/2 Stunde Ausbeute: über 90 pCt.) gewinnt man das Acetpseudocumid. Der Körper krystallisirt in derben, weissen Nadeln, schmilzt constant bei 164° (Edler: 161°; Nölting und Baumann: 161°) und siedet über 360°. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

Nitrirt man diese Verbindung in essigsaurer Lösung, so entsteht das *o*-Nitroacetpseudocumid, welches aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt nach vielfachem Umkrystallisiren bei 202—204° liegt. (Edler: 193—194°). Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich der Körper mässig in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr wenig aber in Aether. Durch concentrirte Salzsäure wird die Substanz im Rohr bei 140° in ihre Bestandtheile gespalten und von Kalilauge sowie von conc. Schwefelsäure auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht angegriffen.

Dinitracetpseudocumid,

$C_6(CH_3)_3(NO_2)_2NH . C_2H_3O$ [1, 3, 4; 2, 5; 6].

Trägt man *o*-Nitracetpseudocumid oder das Acetpseudocumid in ein Gemenge der sechsfachen Menge rother, rauchender Salpetersäure und des gleichen bis doppelten Volums concentrirter Schwefelsäure ein, so erhält man das Dinitracetpseudocumid. Der Körper schmilzt constant bei 280°, ist unzersetzt sublimirbar, unlöslich in Wasser, schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und lässt sich auch bei anhaltendem Erhitzen mit con-

centrirter Salzsäure oder Alkalien auf 120—160° nicht glatt spalten, sondern wird entweder nicht angegriffen, oder in amorphe Massen verwandelt. Sehr leicht und quantitativ erfolgt dagegen die Spaltung unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure, während dieselbe auf das Mononitroderivat wirkungslos ist.

Dinitropseudocumidin, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2NH_2$.

Löst man die Dinitroacetylverbindung in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt die Lösung 10—15 Minuten auf 100°, so wird aus ihr durch viel Wasser die intensiv gelb gefärbte, freie Base ausgeschieden. Aus heissem Alkohol krystallisirt dieselbe in ziemlich langen, glänzenden, orangegelben Nadeln, die constant bei 183° schmelzen. Die basischen Eigenschaften des Körpers sind nur schwach: er verbindet sich zwar mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zu weissen, krystallischen Salzen, dieselben werden jedoch schon in der Kälte durch Wasser leicht zersetzt. Von concentrirter Kalilauge wird die Base selbst bei tagelangem Erhitzen im Rohr auf 100° nur spurenweise angegriffen.

Reductionsproduct des Dinitropseudocumidins.

Durch Reduction der Dinitrobase mit Zinn und Salzsäure entstehen, wenn man nach Ausfällung des Zinns im Schwefelwasserstoffstrom eindampft, weisse, stark glänzende Blättchen und Prismen, die aus heisser Salzsäure umkrystallisirt werden können. In trockner Luft hält sich die Substanz unverändert, an feuchter färbt sie sich allmählich dunkel. In Wasser ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich; bei längerem Stehen an der Luft nimmt diese Lösung eine schöne, dunkelviolette Färbung an. Augenblicklich tritt dieselbe ein, wenn man zu der farblosen Lösung eine Spur eines oxydirenden Mittels, wie z. B. Eisenchlorid, Kaliumchromat, Ferricyankalium, Platinchlorid u. s. w., fügt. Eine Silberlösung wird von der Flüssigkeit schon in der Kälte zu metallischem Silber reducirt unter gleichzeitiger Fällung von Chlorsilber. Die Verbindung ist unzweifelhaft das salzsaure Salz einer starken Base, doch haben die Analysen keinen ganz sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung derselben ergeben. Die freie Base wird aus der farblosen, wässerigen Lösung ihres Salzes durch Alkalien in feinen, seideglänzenden Nädelchen ausgeschieden, die, anfangs nahezu farblos, sich rasch orangegelb bis ziegelroth färben. Das schwefelsaure Salz der Base krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen.

Amidopseudocumylenäthenylamidin,

$$C_6(CH_3)_3(NH_2)\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.CH_3\left[1,3,4;\ 2;\ {}^{5}_{6}\right].$$

Auch aus der Acetylverbindung des Dinitropseudocumidins erhält man bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das salzsaure Salz einer Base, welches aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; diese Lösung besitzt saure Reaction. Der Verbindung kommt die Formel:

$$C_{11}H_{15}N_3 . 2HCl + aq$$

zu, sie ist also das zweifach saure Salz des Amidopseudocumylenäthenylamidins. Neben diesem Salz bildet die Base ein einfach salzsaures Salz von der Formel $C_{11}H_{15}N_3 . HCl + 2aq$. Man erhält dasselbe, wenn man zu der ziemlich concentrirten Lösung des zweifach salzsauren Salzes starke Kalilauge setzt, doch nur so viel, dass die Flüssigkeit noch deutlich sauer reagirt. Die ausgeschiedene weisse Krystallmasse lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren: so gereinigt bildet das Salz feine, weisse, seideglänzende Krystalle. Von dem ersterwähnten Salz unterscheidet es sich hauptsächlich dadurch, dass es ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich ist, auch reagirt die wässerige Lösung neutral. Aus den Lösungen der beiden salzsauren Salze wird durch Platinchlorid dasselbe Platindoppelsalz gefällt und zwar aus concentrirten Lösungen als gelbes Pulver, aus stark verdünnten Lösungen in feinen, sternförmig verwachsenen, zugeschärften Prismen, die eine orangerothe Farbe besitzen. Diese Krystalle sind nach der Formel $C_{11}H_{15}N_3 . 2HCl . PtCl_4 + aq$ zusammengesetzt und in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich.

Wird die wässerige Lösung eines der salzsauren Salze durch einen geringen Ueberschuss von Kalilauge gefällt, so scheidet sich die freie Base ab, die aus heissem Wasser in schwach gelblich gefärbten Prismen und rosettenförmig verwachsenen Blättchen krystallisirt. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser und entsprechen der Formel $C_{11}H_{15}N_3 + 2aq$. Die wasserfreie Substanz beginnt kurz vor 215^0 zu erweichen und schmilzt von $215-218^0$. In Alkohol ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Die wässerige Lösung der Base reagirt alkalisch.

Ich erfülle gern die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. A. W. Hofmann, sowie Hrn. Priv.-Doc. Dr. S. Gabriel meinen herzlichen Dank zu sagen für die vielfache Anregung und Unterstützung, die mir die genannten Herren bei dieser Arbeit haben zu Theil werden lassen.

527. E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel: Ueber das Vorkommen des Paraxylidins, seine Darstellung und sein Verhalten.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Beim Arbeiten mit käuflichem Xylidin gelang es dem einen von uns, aus diesem Handelsproduct die auffallend grosse Menge von etwa 25 pCt. des Rohmaterials einer neuen, von dem Metaxylidin verschiedenen Base in reinem Zustande abzuscheiden, zu deren genauerem Studium wir uns vereinigt haben. Unsere Versuche haben zu dem Resultate geführt, dass diese Base aus Amidoparaxylol, oder, wie wir dasselbe kürzer bezeichnen wollen, aus Paraxylidin bestand und dass hier eine Methode vorliegt, mittelst deren dieser sonst schwer zugängliche Körper in beliebiger Menge beschafft werden kann.

Die Isolirung desselben aus dem Xylidin des Handels erfolgt in der Weise, dass man dasselbe zunächst in seine Sulfosäuren überführt. Zu dem Zwecke lässt man das Xylidin langsam und unter stetem Rühren in eine solche Menge rauchender Schwefelsäure einfliessen, dass deren Anhydridgehalt zur Sulfurirung gerade hinreicht. Man erwärmt, wenn nöthig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und presst die erkaltete Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die äusserst schwer lösliche Sulfosäure des Metaxylidins krystallinisch ab. Die Mutterlauge derselben wird ausgekalkt und mit Sodalösung umgesetzt. Man dampft etwas ein und erhält bei der Krystallisation das Natriumsalz der Paraxylidinsulfonsäure in prächtigen, perlmutterglänzenden, in Wasser schwerlöslichen Blättern, welche gesammelt, mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die geringen Mengen noch vorhandener Metaxylidinsulfosäure bleiben, da das Natriumsalz derselben ungemein leicht löslich ist, in den Mutterlaugen und Waschwässern zurück. Aus dem so erhaltenen reinen paraxylidinsulfosauren Natrium kann durch trockene Destillation das freie Paraxylidin fast ohne Verlust abgespalten werden; dabei erhält man, neben etwas Wasser, eine flüssige Base, welche blos rectificirt zu werden braucht, um vollständig rein zu sein.[1])

Das erhaltene Product siedet constant bei 212—212.5 (uncorr.). Eine Siedepunktsbestimmung mit dem Thermometer ganz im Dampf ergab für $b = 739$ mm die Temperatur 215^0. Seine Dichte ist 0.980, auf Wasser von 15^0 bezogen. Frisch destillirt ist dasselbe farblos,

---

[1]) Die Sulfosäure des Metaxylidins verhält sich ganz anders. Ihre Salze verkohlen beim Erhitzen fast vollständig und geben nur Spuren öliger, in Säuren unvollständig löslicher Destillationsproducte. Zu ihrer Spaltung ist es nöthig, sie mit Salzsäure unter Druck zu erhitzen.

stark lichtbrechend. Beim Stehen an der Luft und im Licht bräunt es sich langsam. Es bildet prächtig krystallisirende Salze; das Chlorhydrat krystallisirt in grossen Blättern und flachen Nadeln. Das Nitrat ist demselben sehr ähnlich. Das Sulfat ist ziemlich schwer löslich und bildet kleine Blättchen. Beim Behandeln mit Acetanhydrid oder bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht ein Acetylderivat, welches aus Wasser oder aus Toluol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 139° krystallisirt.

Der Nachweis, dass in diesem offenbar einheitlichen Körper das Amidoparaxylol vorlag, ist uns nicht ganz leicht geworden. Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Alkylnitrite studirt[1]), indem wir seine absolut alkoholische Lösung mit Aethylnitrit und Salzsäure oder auch mit Nitrosylsulfat versetzten und langsam erwärmten bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Aber so sorgsam wir auch die Gegenwart von Wasser auszuschliessen uns bemühten, erhielten wir dennoch stets Xylenol und dessen Aethyläther statt des erhofften der Base zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs. Das erhaltene Product liess sich durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in seine Bestandtheile zerlegen, welche letzteren durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden.

Das erhaltene Xylenol krystallisirt aus Wasser in langen, flachen, weichen Nadeln vom Schmelzpunkte 74.5°. Es siedet bei 210°. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden
C	78.68	78.06 pCt.
H	8.20	8.54 »

Der gleichzeitig gebildete Xylenoläthyläther ist flüssig, riecht aromatisch und siedet bei 205°. Seine Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gefunden
C	80.00	79.78 pCt.
H	9.33	9.61 »

Da nun nach den Angaben von Jacobsen[2]) das benachbarte Metaxylenol mit dem Paraxylenol ganz gleiche Eigenschaften besitzen soll, so lieferte uns die Ueberführung der neuen Base in das zugehörige Phenol (welches beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser in fast quantitativer Menge erhalten wird) keinerlei Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der Base; wir versuchten daher, das erhaltene Xylenol durch Destillation mit Zinkstaub in den zugehörigen Kohlenwasserstoff zu verwandeln. Wir erhielten indessen so geringe

[1]) Diese Arbeit wurde vor etwa 2 Jahren und vor Veröffentlichung der bezüglichen Beobachtungen von A. W. Hofmann ausgeführt.

[2]) Diese Berichte XI, 26.

Ausbeuten auf diesem Wege, dass wir uns veranlasst sahen, einen anderen einzuschlagen.

Zu diesem Zwecke stellten wir durch Diazotirung der Base in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure und Fällung mit Aether das Diazoxylolsulfat dar. Dieses führten wir durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodxylol über, welches durch Behandlung mit Natriumamalgam in Xylol verwandelt wurde. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, welcher alle Eigenschaften des Paraxylols besass, wurde zur endgültigen Feststellung seiner Constitution mittelst Kaliumpermanganat oxydirt. Wir erhielten eine Säure, welche nicht schmelzbar und schwerflüchtig war. Sie war unlöslich in Aether; ihr Baryumsalz war äusserst schwerlöslich in Wasser, ihr Methyläther krystallisirte in seidenweichen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°. Alles dieses charakterisirt die erhaltene Säure zweifellos als Terephtalsäure; der Kohlenwasserstoff, welchen wir erhalten hatten, musste daher sicher Paraxylol gewesen sein, unsere Base war somit als Paraxylidin, das zu ihr gehörige Phenol als Paraxylenol aufzufassen.

Da uns grössere Mengen Paraxylidins zur Verfügung standen, so haben wir einige Reactionen und Derivate desselben näher studirt.

Das bereits erwähnte, bei 139° schmelzende Acetylderivat ergab, der Analyse unterworfen, die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	73.30 pCt.
H	7.98	8.68 »

Wir haben dasselbe nitrirt, indem wir es in 4 Gewichtstheile Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht eintrugen. Wir erhielten ein aus Wasser in langen Nadeln krystallisirendes, bei 166° schmelzendes Nitracetxylid und aus diesem ein Nitroxylidin vom Schmelzpunkte 142°, welches aus Benzol in bräunlichgelben, glänzenden Kryställchen anschoss, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwerlöslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Wir bestimmten in diesem Körper sowohl, wie in seinem Acetylderivat den Stickstoffgehalt; derselbe bestätigte die vermuthete Zusammensetzung.

Acetylnitroxylidin.

	Berechnet	Gefunden
N	13.32	13.47 pCt.

Nitroxylidin.

	Berechnet	Gefunden
N	16.87	16.90 pCt.

Durch Reduction erhielten wir ein Xylendiamin, welches aus Benzol in kleinen, weissen, sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkte

146.5—147° krystallisirte und sich durch seine sämmtlichen Reactionen als Paradiamin auswies.

Behandelt man dieses Diamin, oder, einfacher, das ursprüngliche Paraxylidin, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Nietzki's Methode, so geht dasselbe mit reichlicher Ausbeute in Paraxylochinon (Phloron) über, welches aus Benzol sehr schön krystallisirt und lange gelbe, bei 123° schmelzende Nadeln bildet. In Wasser ist dasselbe nur schwer löslich.

	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gefunden
C	70.58	70.49 pCt.
H	5.88	5.67 »

Das zugehörige Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Tafeln; es sublimirt leicht in weissen Nadeln, welche bei 210° schmelzen. Es ist nur wenig löslich in Wasser.

Die von uns beobachteten Eigenschaften des Chinons sowohl wie seines Hydrokörpers stimmen mit den von Nietzki[1]) und Carstanjen[2]) für das Phloron angegebenen überein.

Löst man Paraxylidin in überschüssiger Schwefelsäure und versetzt mit der theoretischen Menge Salpetersäure, so wird ein Nitroxylidin erhalten, welches sich von dem aus dem Acetylderivat gewonnenen in nichts unterscheidet.

Behandelt man diesen Nitrokörper mit Aethylnitrit in bekannter Weise, so erhält man einen gelben, bei 85° schmelzenden Körper, welcher auch in diesem Falle sich nicht als der erwartete Nitrokohlenwasserstoff, sondern als Aethyläther des Nitroparaxylenols erwies.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{NO_2}$	für $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\NO_2\\O.C_2H_5\end{cases}$	I.	II.	
C	63.57	61.54	61.52	—	pCt.
H	5.96	6.66	7.08	—	»
N	9.27	7.18	—	7.70	»

Die leichtlösliche Sulfosäure, in welche das Paraxylidin beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure übergeht, ist schon am Eingange dieses Aufsatzes erwähnt worden. Die Analyse ihres äusserst charakteristischen Natriumsalzes ergab die nachfolgenden Daten:

	Ber. für $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\NH_2\\SO_3Na\end{cases}$	Gefunden
Na	10.32	10.44 pCt.

Diese Sulfosäure lässt sich in bekannter Weise diazotiren. Die entstehende Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich und bildet

[1]) Nietzki, Diese Berichte XIII, 472.

[2]) Carstanjen, Journ. f. pr. Ch. [2] 23, 423.

perlglänzende Schuppen von ähnlichem Aeussern wie das Natriumsalz der Amidosäure. Diese Diazoverbindung vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu meist schön krystallisirenden Azofarbstoffen.

Eine Anzahl der hier beschriebenen Derivate sind auch aus Paraxylidin bereitet worden, welches aus reinem Paraxylol durch Nitrirung und Reduction erhalten war; sie haben sich in allen Stücken mit den aus unserem technischen Product dargestellten identisch erwiesen.

Wir haben verschiedene Xylidine des Handels untersucht und dieselben stets zu wenigstens einem Viertheil aus Paraxylidin bestehend befunden. Es geht daraus hervor, dass auch im technischen Xylol wenigstens 25 pCt. Paraxylol vorhanden sein müssen, eine Menge, welche nach der von Jacobsen angegebenen Trennungsmethode auch nicht annähernd erhalten wird. Die Unlöslichkeit des Paraxylols in concentrirter englischer Schwefelsäure ist daher keineswegs so vollkommen, als man nach den in der Literatur vorhandenen Angaben annehmen sollte, eine Thatsache, von der wir uns auch durch den directen Versuch überzeugt haben.

Mülhausen und Berlin, im October 1885.

528. E. Nölting und S. Forel: Zur Kenntniss der sechs isomeren Xylidine.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.]

Das Xylidin oder Amidoxylol kann der Theorie nach in sechs Modificationen bestehen, von denen drei vom Meta-, zwei vom Ortho- und eine vom Para-Xylol sich ableiten. Nach den Untersuchungen von Jacobsen enthält das Theerxylol die drei Xylole in wechselnden Mengen; es war daher vorauszusehen, dass das technische Xylidin ebenfalls ein Gemisch verschiedener Isomeren, und dass deren Menge und Natur sowohl von der Beschaffenheit des angewendeten Xylols als auch von der Methode der Nitrirung abhängig sei. Wer Gelegenheit gehabt hat, mit käuflichem Xylidin zu arbeiten, hat sich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugen können. Gerade in Bezug auf farbgebende Eigenschaften verhalten sich die technischen Xylidine sehr verschieden. Da das Xylidin eine gewisse industrielle Bedeutung erlangt hat, schien es uns interessant, die verschiedenen Isomeren im

Zustande völliger Reinheit darzustellen und etwas eingehender zu untersuchen.

Beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Methylalkohol auf 300° gehen die Xylidine in Amidotrimethylbenzole über, deren der Theorie nach ebenfalls sechs bestehen können; zwei derselben sind bis jetzt erst bekannt, das Mesidin und das krystallisirte Pseudocumidin; dieselben verhalten sich ebenfalls in tinctorieller Beziehung ziemlich verschieden. Wir haben demnach auch die verschiedenen Amidotrimethylbenzole, durch Umlagerung der sechs Xylidine erhalten, in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und beabsichtigen dieselbe auf die Farbabkömmlinge der vierfach und fünffach methylirten Amidobenzole auszudehnen.

In der heutigen Mittheilung wollen wir zunächst die sechs isomeren Xylidine und einige ihrer Abkömmlinge beschreiben.

Was über dieselben bis jetzt veröffentlicht ist, findet sich in Beilstein's Handbuch zusammengestellt (1. Auflage, S. 952 u. ff.); seither sind noch in diesen Berichten Arbeiten von Jacobsen, XVII, S. 159 und ganz kürzlich von Thöl XVIII, S. 359 erschienen. Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche wurde aus der chemischen Fabrik von Lengfeldt & Reuter bezogen.

Darstellung der Xylidine.

1. Orthoxylidine.

Durch Nitriren von Orthoxylol mit rauchender Salpetersäure erhielt Jacobsen (loco cit.) ein Mononitroderivat vom Schmelzpunkt 29—30° und Siedepunkt 258° (corrigirt), welches durch Reduction ein bei 49° schmelzendes, bei 220° siedendes Xylidin lieferte. Er untersuchte eine Anzahl Abkömmlinge desselben und stellte die Constitution $C_6H_3\overset{1.2}{(CH_3)_2}\overset{4}{NO_2}$, resp. $C_6H_3\overset{1.2}{(CH_3)_2}\overset{4}{NH_2}$ fest.

Als die betreffende Arbeit erschien, hatten wir unserseits ebenfalls die Nitrirung des Orthoxylols in Angriff genommen, aber unter anderen Bedingungen, nämlich mit Salpeterschwefelsäure, und ein Nitroderivat erhalten, welches sich schon seinem Siedepunkte nach als ein Gemisch zu erkennen gab. Ein grosser Theil siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei 245—247° und ergab bei der Reduction ein flüssiges Xylidin; die höher siedenden Antheile krystallisirten in einem Kältegemisch. Das Orthoxylol schien sich also dem Toluol ähnlich zu verhalten. Wir hatten zunächst die niedriger siedenden Fractionen untersucht und geben im Folgenden unsere Beobachtungen wieder.

Nitrirung des Orthoxylols.

Wir haben, nach einigen Vorversuchen in kleinem Maassstabe, in folgender Weise gearbeitet.

Bechergläser, die sich in einem Kältegemische befanden, wurden mit je 100 g Xylol beschickt, in dieselben ein abgekühltes Gemisch von 100 g Salpetersäure von 41^0 B. mit 200 g Schwefelsäure von 66^0 B. eingetröpfelt, und die Operation so geleitet, dass die Temperatur sich nie viel über 0^0 erhob. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, das Oel abgetrennt, mit Natronlauge oder Ammoniak, schliesslich mit Wasser gewaschen und im Dampfstrom überdestillirt.

Die alkalische Lösung ist dunkel braungelb gefärbt; sie enthält wahrscheinlich die Salze nitrirter Xylenole [1]).

Aus 300 g Xylol wurden auf diese Weise 380 g Nitroderivate erhalten, die nach zweimaligem Fractioniren mit Lebel-Henninger-schem Aufsatze folgende Siedepunkte zeigten (Barometerstand 740, uncorrigirt):

bis 225^0 unangegriffenes Xylol mit wenig Nitroxylol	27 g
$225-232^0$	4 g
$232-243^0$	7 g
$243-245^0$	32 g
$245-247^0$	164 g
$247-251^0$	44 g
$251-255^0$	30 g
Rückstand	60 g
Verlust	6 g
	380 g.

[1]) Wenn man rohes Nitrotoluol, wie es in den Fabriken durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure erhalten wird, mit Natronlauge behandelt, so erhält man ebenfalls eine ähnliche Lösung, aus der sich bei genügender Concentration ein rother und rothgelber Krystallbrei ausscheidet. Ich habe denselben näher untersucht und gefunden, dass er aus den Natriumsalzen der beiden Dinitrokresole, $C_6H_2\overset{1}{C}H_3(\overset{3.5}{N}O_2)_2\overset{4}{O}H$ und $C_6H_2\overset{1}{C}H_3(\overset{3.5}{N}O_2)_2\overset{2}{O}H$ besteht; etwa zu vier Fünfteln aus dem des ersteren.

Die Binitrokresole bilden sich meiner Ansicht nach aus Kresol, welches bei der Nitrirung durch Oxydation des Toluols durch die Salpetersäure oder die Oxyde des Stickstoffs entstanden sein könnte. Aus allfällig gebildetem Dinitrotoluol $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{4}{N}O_2$ und $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{6}{N}O_2$ können sich die beiden oben erwähnten Modificationen nicht bilden. Möglich wäre auch, dass sich kleine Mengen der Trinitrotoluole $C_6H_2\overset{1}{C}H_3(\overset{345}{N}O_2)_3$ und $C_6H_2\overset{1}{C}H_3(\overset{2.3.5}{N}O_2)_3$ bilden, welche dann durch Ersetzung der Nitrogruppe in 4 resp. 2 durch Hydroxyl unter dem Einflusse des Alkali in die entsprechenden Dinitrokresole übergehen könnten, jedoch scheint mir diese Annahme weniger Wahrscheinlichkeit zu bieten. (Nölting.)

Die Ausbeute an Nitroxylol (341 g) über 225° siedend erreicht demnach fast 90 pCt. der theoretischen. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation bleibt nur ein wenig Dinitroxylol.

Der bei 243—245° siedende Antheil ergab einen auf Mononitroxylol stimmenden Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.59 pCt.

Das specifische Gewicht bei 15° ist 1.147; der Siedepunkt, Thermometer ganz im Dampf, bei 739 mm 250°, also 4° höher als die nicht corrigirte Temperatur.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man chlorhaltige Producte, wir haben deshalb mit Eisen und Essigsäure gearbeitet. (Ausbeute circa 95 pCt.) Die Base ist flüssig, siedet bei 219—220° (uncorr.) und hat ein specifisches Gewicht von 0.993 bei 15°. Es war immerhin vorauszusehen, dass wir noch keine absolut einheitliche Substanz unter Händen hatten. Wir stellten deshalb durch Kochen mit Eisessig die Acetylverbindung dar, die zwischen 125° und 128° schmolz. Erst uach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol, in dem sie schwer löslich ist, zeigte sie einen constanten Schmelzpunkt von 134°, der sich durch weitere Krystallisationen nicht mehr veränderte. Die Analyse ergab einen auf die Formel

$$C_6H_3(CH_3)_2N<^{C_2H_3O}_{H}$$

stimmenden Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	8.60	9.07 pCt.

Das Acetorthoxylid ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, siedendem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln.

Durch Verseifen der Acetverbindung mit rauchender Salzsäure wird die reine Base erhalten. Dieselbe siedet bei 739 mm Druck bei 223° (Thermometer ganz im Dampf); ihr specifisches Gewicht ist 0.991 bei 15°, also nur um 0.002 niedriger als dasjenige der oben erwähnten, noch nicht ganz reinen Substanz.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit einem Molekül Wasser in weissen Nadeln, die ziemlich leicht löslich sind.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NH_2HCl$	Gefunden
N	7.98	8.08 pCt.

Das wasserfreie Salz würde 8.89 pCt. Stickstoff enthalten. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen nicht direct bestimmen, da das Salz schon unter 100° zu sublimiren beginnt.

Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich.

Bei diesem Punkte waren wir angelangt, als die Arbeit von Jacobsen erschien. Nach dem unregelmässigen Siedepunkte unseres Nitroxylols und der Thatsache, dass wir nicht sofort eine reine Base erhielten, war es uns auch schon wahrscheinlich erschienen, dass wir zwei Isomere unter den Händen hatten. In der That, als wir die bei 247—255° siedenden Fractionen und besonders den noch einmal mit Dampf übergetriebenen Rückstand stark abkühlten, konnten wir beträchtliche Mengen des von Jacobsen beschriebenen, bei 29—30° schmelzenden Nitroxylols abscheiden, aus welchem wir durch Reduction, sowohl mit Zinnchlorür und Salzsäure, als auch mit Eisen und Essigsäure das feste Orthoxylidin erhielten.

Um zu sehen, ob sich mit Salpetersäure allein nicht auch neben dem festen Nitroxylol das flüssige Isomere in untergeordneter Menge bilde, haben wir die Nitrirung nach den Angaben von Jacobsen wiederholt.

50 g Orthoxylol wurden unter Abkühlung in 450 g rauchende Salpetersäure eingetragen und das Nitroproduct wie oben verarbeitet. Es bildete sich viel mehr mit Dampf nicht destillirbare Substanz, und auch eine grössere Menge des in Alkalien löslichen Körpers. Wir erhielten 35 g Nitroproduct, das folgende Siedepunkte zeigte (uncorrigirt):

bis 249°	2 g
249—251°	5 g
251—254°	9.5 g
254—259°	10.5 g
Rückstand	8 g
Total	35 g.

Die Ausbeute an Nitroxylol war also circa 50 pCt. der theoretischen. Das Nitroxylol krystallisirte beim Abkühlen, jedoch erhielten wir durch Absaugen mittelst der Wasserpumpe im Eistrichter eine kleine Menge Oel, die selbst bei —20° nicht erstarrte und jedenfalls aus unserem flüssigen Nitroxylol bestand.

Wenn Orthoxylol mit Salpeterschwefelsäure nitrirt wird, bilden sich also zwei Nitroxylole, ein flüssiges und ein festes; ersteres macht etwa zwei Drittel des Ganzen aus; beim Nitriren mit Salpetersäure allein bildet sich im Gegentheil das feste Nitroxylol in durchaus vorwiegender Menge.

Es walten hier also ganz ähnliche Verhältnisse ob, wie beim Toluol, das mit Salpetersäure allein vorwiegend Para (etwa 66 pCt.), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60 bis 66 pCt.) Orthonitrotoluol liefert. Die Temperatur beim Nitriren und

die Concentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch die Mengenverhältnisse der beiden Isomeren.

Nach Jacobsen kommt dem festen Orthonitroxylol und dem entsprechenden Xylidin die Constitution $C_6H_3\overset{1.2}{(CH_3)_2}\overset{4}{NO_2}$ zu; das flüssige Nitroxylol muss demnach 1 2 3 sein. Unser flüssiges Nitroxylol, Siedepunkt 245—247° enthält jedenfalls noch eine gewisse Menge des festen Isomeren, wenngleich es bei —20° vollkommen flüssig bleibt. Um es völlig rein zu erhalten, müsste man grössere Mengen in Arbeit nehmen. Die Reindarstellung des benachbarten Orthoxylidins durch die Acetylverbindung bietet keine Schwierigkeit.

Derivate des benachbarten Orthoxylidins.

Das Orthoxylochinon, $C_6H_2\overset{1.2}{(CH_3)_2}\overset{3.6}{O_2}$, wurde nach dem von Nietzki[1]) für Benzochinon angegebenen Verfahren erhalten. Die Ausbeute war eine ziemlich geringe; aus 10 g Xylidin erhielten wir nur 1 g ganz reines Chinon. Das Rohproduct ist durch ein rothes Oel verunreinigt, von dem man es am Besten durch Abpressen und Sublimiren trennt; bei der Destillation mit Wasserdampf verliert man zu viel Substanz.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Ausbeute an Chinon bei dem symmetrischen Metaxylidin, wenn auch keine sehr gute, doch eine bessere, während man beim Paraxylidin mit Leichtigkeit 70 bis 80 pCt. der Theorie erhält. Bei jeder einzelnen Base sind jedenfalls die besten Bedingungen erst zu finden.

Das Orthoxylochinon sublimirt in schönen, gelben Nadeln, die bei 55° schmelzen, in Wasser etwas, in Alkohol, Aether u. s. w. ziemlich leicht löslich sind; es zeigt die allgemeinen Reactionen der Chinone.

	Berechnet	Gefunden
C	70.58	70.44 pCt.
H	5.88	5.79 »

Das Hydrochinon, durch Reduction mit schwefliger Säure aus dem Chinon erhalten, krystallisirt aus Wasser in weissen Krusten, die bei 221° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das benachbarte Orthoxylenol, $C_6H_3\overset{1.2}{(CH_3)_2}\overset{3}{OH}$, aus der Diazoverbindung der Base erhalten, krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 73° schmelzen. Es sublimirt leicht ohne Zersetzung und ähnelt in seinen Eigenschaften den anderen festen Xylenolen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett, durch Chlorkalk nicht gefärbt.

[1]) Diese Berichte XI, 1103.

	Berechnet	Gefunden
C	78.68	79.09 pCt.
H	8.20	8.60 »

2. Metaxylidine.

Die drei isomeren Modificationen sind bekannt, jedoch nur das asymmetrische, $C_6H_3(\overset{1.3}{CH_3})_2\overset{4}{N}H_2$, auch gewöhnliches Metaxylidin genannt, ist durch directes Nitriren aus dem Metaxylol erhalten worden. Es lässt sich aus dem käuflichen Xylidin ohne Schwierigkeit isoliren, indem man zuerst das gut krystallisirende Chlorhydrat darstellt, dasselbe umkrystallisirt, die Base in Freiheit setzt und durch die Acetylverbindung reinigt. Das aus dem rohen Xylidin zuerst auskrystallisirende Chlorhydrat enthält neben Metaxylidin auch Paraxylidin.

Die beiden anderen Isomeren sind von Wroblewski und Schmitz dargestellt worden; das symmetrische aus dem Nitroxylidin,

$$C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2(\overset{4}{N}H_2)(N\overset{5}{O_2}),$$

durch Elimination der Amidogruppe und nachherige Reduction, das benachbarte durch Destillation der Amidomesitylensäure,

$$C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2(\overset{2}{N}H_2)(CO\overset{5}{O}H),$$

mit Kalk. Letzteres ist jedoch bis jetzt kaum untersucht worden.

Wir haben zunächst mit dem Studium der directen Nitrirung des Metaxylols begonnen, um zu sehen, ob beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure, wie im Grossen gearbeitet wird, auch nur ein Nitroxylol oder mehrere Isomere gebildet würden. Wir haben in der That zwei derselben, das asymmetrische und in weit kleinerer Menge das benachbarte isoliren können; das symmetrische aufzufinden ist uns nicht gelungen, wenn es sich überhaupt bildet, so ist es jedenfalls nur in ganz kleiner Menge.

Nitrirung des Metaxylols.

Das käufliche Metaxylol ist nicht ganz rein. Mit Permanganat oxydirt liefert es neben Isophtalsäure kleine Mengen der beiden anderen Isomeren, und das aus demselben erhaltene Xylidin ergab bei der Oxydation eine kleine Menge Paraxylochinon, Schmelzpunkt 123°. Wie von Levinstein und anderen nachgewiesen, und wie wir aus eigener Erfahrung bestätigen können, wird Paraxylol von gewöhnlicher Schwefelsäure, selbst in der Kälte gelöst, wenn auch weit langsamer als die beiden anderen, und, wenn man Metaxylol nur durch die Sulfonsäure reinigt, kann es leicht noch mit kleinen Mengen der Isomeren verunreinigt bleiben. Wir haben es von derselben durch partielle Oxydation mit Salpetersäure befreit.

Wir haben 1600 ccm Metaxylol während 4 — 5 Stunden mit 640 ccm Salpetersäure von 41° Bé. und 960 ccm Wasser am Rückflusskühler erwärmt, das Oel abgetrennt und mit Natronlauge gewaschen. Wir erhielten so 1425 ccm reines Metaxylol, das etwa 5 — 10 pCt. Nitroxylol enthielt und 1350 g wog. Dasselbe wurde in zwei Portionen unter den gleichen Bedingungen wie das Orthoxylol mit 1250 g Salpetersäure von 43° Bé. und 1420 g 100procentiger Schwefelsäure nitrirt. Die Nitrirung nahm 3 Tage in Anspruch. Das Nitroxylol wurde, nach dem Waschen mit Natronlauge, mit Wasserdampf abgetrieben; im Kolben blieben etwa 400 g theilweise zersetztes Binitroxylol. Das mit Dampf übergetriebene Product zeigte folgende Siedepunkte (uncorrigirt):

bis 215° (unangegriffenes Xylol)	20 g
215 — 230°	74 g
230 — 233°	100 g
233 — 236°	198 g
236 — 239°	297 g
239 — 241°	257 g
Nitroxylol	926 g.

Es blieben im Kolben etwa 90 g Rückstand. Bei der Nitrirung hatten wir also erhalten:

Unangegriffenes Xylol	20 g
Mononitroxylol	926 g
Binitroxylol ungefähr	500 g.

Ferner einen in Alkalien mit braungelber Farbe löslichen Körper (ein nitrirtes Xylenol?) wie beim Orthoxylol.

Die Ausbeute an Mononitroxylol betrug demnach nur etwa die Hälfte der theoretischen. Bei einem Vorversuch mit kleineren Mengen war dieselbe beträchtlich höher gewesen. Es dürfte jedenfalls von Vortheil sein, statt grössere Quantitäten auf einmal zu nitriren, in mehreren kleinen Gefässen neben einander zu arbeiten.

Metanitroxylole.

Das gewöhnliche asymmetrische Metanitroxylol siedet gegen 240°, das symmetrische, feste, bei 263°; das dritte noch unbekannte, musste, der Analogie mit dem Toluol nach, eher einen niedrigeren Siedepunkt haben. Das zwischen 215—239° siedende Nitroxylol wurde mit einem Lebel-Henninger'schen Apparate systematisch acht Mal fractionirt und ergab folgende niedriger siedende Antheile:

215 — 220° (uncorrigirt) . . .	37 g	I.
220 — 224°	61 g	I.
224 — 227°	15 g	II.
227 — 230°	19 g	II.
230 — 233°	18 g	II.
233 — 235°	20 g	II.

Die beiden Portionen I und II wurden getrennt mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Die Base aus I siedete wie folgt:

208 — 209°	. . . .	4 g
209 — 112°	. . . .	35 g
Rückstand	. . . .	2 g.

Die Base aus II ein wenig höher:

bis 210.5°	. . . .	2 g
210.5 — 213°	. . . .	39 g
Rückstand	. . . . .	1 g.

Benachbartes Metaxylidin, $C_6H_3\overset{1.3}{(CH_3)_2}\overset{2}{(NH_2)}$.

Die Base I wurde in die Acetverbindung übergeführt, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol einen constanten Schmelzpunkt von 176.5° zeigte.

	Berechnet	Gefunden
N	8.09	8.20 pCt.

Dieselbe wird durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Lauge im offenen Kolben fast gar nicht angegriffen, verseift sich jedoch leicht durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° während 2—3 Stunden.

Diese schwierigere Verseifbarkeit hat uns auch erlaubt, aus der Base II dieselbe Acetverbindung zu erhalten, da die bei 129° schmelzende des asymmetrischen Metaxylidins weit leichter angegriffen wird.

Das abgeschiedene Xylidin siedet (Thermometer ganz im Dampf) bei 214° (Barometerstand 739 mm). Die Reinheit wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes controlirt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.70	29.66 pCt.

Bei der Oxydation lieferte es Metaxylochinon, welches mit dem weiter unten zu beschreibenden, aus dem symmetrischen Metaxylidin erhaltenen durch seinen Schmelzpunkt und denjenigen des Hydrochinons identificirt wurde.

Das benachbarte Metaxylidin ist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Grevingk auf indirectem Wege aus dem asymmetrischen dargestellt worden (diese Berichte XVII, 2224). Die Eigenschaften der beiden Basen stimmen vollkommen überein. Wir haben unsererseits ebenfalls zu weiteren Versuchen dasselbe nach Grevingk's Verfahren dargestellt und gleichzeitig auch grössere Mengen des reinen asymmetrischen Nitroxylols und des entsprechenden Xylidins bereitet. Wir lassen am Schlusse eine Uebersicht der isomeren Derivate der drei Xylidine folgen.

Asymmetrisches Metaxylidin, $C_6H_3(\overset{1.3}{CH_3})_2\overset{4}{NH_2}$.

Wir haben dasselbe sowohl aus dem über 236^0 siedenden Nitroxylol, als auch aus käuflichem Xylidin dargestellt. Man findet jetzt im Handel Xylidine, die kein Toluidin noch Cumidin enthalten und aus welchen es leicht ist, reines Metaxylidin zu isoliren, durch Ueberführen in das Chlorhydrat und die Acetverbindung. Letztere krystallisirt aus Benzol in prächtigen, weissen Nadeln, die bei 129^0, also 1—2^0 höher, als sonst angegeben, schmelzen. Hat man ein an Metaxylidin reiches Rohmaterial, so ist die Darstellung der Acetverbindung nicht einmal nöthig, mehrmaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes genügt. Das Kriterium der Reinheit des Metaxylidins ist der absolut constante Schmelzpunkt der Acetverbindung. Derselbe wird durch selbst kleine Mengen der Isomeren stark herabgedrückt. Wir haben z. B. 1 g bei 129^0 schmelzenden Acetmetaxylids mit 0.1 g bei 139^0 schmelzenden Acetparaxylids im Mörser zusammengerieben; das Gemisch schmolz schon unter 100^0.

Will man aus käuflichem Xylidin die reine Metaverbindung darstellen, so ist es gut, nicht zu kleine Mengen in Arbeit zu nehmen; wir haben mehrmals je 5 kg verarbeitet und daraus 2 kg ganz reine Base erhalten. Wenn man die Mutterlaugen aufarbeiten wollte, könnte man selbstverständlich noch weit mehr gewinnen, denn das käufliche Xylidin besteht ungefährer Schätzung nach etwa zu zwei Drittel aus der Metaverbindung.

Symmetrisches Metaxylidin, $C_6H_3(\overset{1.3}{CH_3})_2\overset{5}{NH_2}$.

Wir stellten dasselbe nach dem Verfahren von Wroblewski[1] dar, das wir jedoch in einigen Punkten etwas modificirt haben. Die Angaben über die verschiedenen Zwischenproducte weichen auch etwas von unseren Beobachtungen ab.

Die Nitrirung muss mit ganz fein gepulvertem Acetxylid, bei niedrigerer Temperatur, mit rauchender Salpetersäure allein und in nicht zu grossen Mengen auf einmal vorgenommen werden. Die Verseifung des Nitracetxylids gelingt sehr gut durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure von 66^0 Bé., die mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ ihres Volumens Wasser verdünnt worden ist. Das aus Alkohol umkrystallisirte Nitroxylidin, $C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2(\overset{4}{NH_2})\overset{5}{NO_2}$, schmolz bei 76^0. Aus den alkoholischen Mutterlaugen haben wir eine kleine Menge des bei 125^0 schmelzenden Nitroxylidins, $C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2(\overset{4}{NH_2})\overset{6}{NO_2}$, isoliren können, ein Beweis, dass selbst beim Nitriren mit Salpetersäure allein in diesem

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCVII, 207, 91.

Falle die Nitrogruppe in Metastellung zur Amidoacetylgruppe treten kann, wenn auch nur in ganz untergeordnetem Maasse. Das Nitroxylidin wurde in absolutem Alkohol gelöst, 2 Mol. 100procentiger Schwefelsäure hinzugefügt und die kalt gehaltene Mischung mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit versetzt, die das doppelte der zur Diazotirung nöthigen Menge Nitrit enthielt.

Nimmt man zu wenig Nitrit und Säure, so bildet sich etwas Diazoamidoverbindung. Man lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann langsam auf dem Wasserbade zum Sieden. Wenn die Stickstoffentwickelung aufgehört hat, destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser und destillirt im Dampfstrom. Das rohe Nitroxylol schmolz bei 66—68°; es enthält manchmal noch eine Spur von unzersetztem Nitroxylidin und immer eine kleine Menge Nitroxylenol und Nitroxylenoläthyläther. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, haben wir es zunächst mit einer 15procentigen, wässerigen Lösung von Aetznatron gekocht, die den Aether zu Xylenol verseift und dasselbe löst, sodann mit concentrirter Salzsäure zur Entfernuug des Nitroxylidins ausgezogen und mit Dampf übergetrieben. Es ist sodann völlig weiss und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 74—75° schmelzen und bei 263° sieden (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand 739 mm). Weitere Krystallisationen oder Sublimation ändern den Schmelzpunkt nicht.

Wroblewski giebt 67° an. Seine Analysen zeigen übrigens, dass sein Product eine gewisse Menge des Aethyläthers enthalten haben muss.

	Berechnet f. $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$	Berechnet f. $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(OC_2H_5)$	Gefunden (Wroblewski) I.	Gefunden (Wroblewski) II.
C	63.57	61.54	62.97	62.68 pCt.
H	5.96	6.66	6.05	6.09 »

Eine Stickstoffbestimmung unseres Nitroxylols bestätigte seine Reinheit.

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.33 pCt.

Die Ausbeute an ganz reinem Nitroxylol betrug bei unseren Versuchen circa 60 pCt. der theoretischen, vom Nitroxylidin ab gerechnet.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten wir neben dem Metaxylidin gechlorte Producte, weshalb wir Essigsäure und Zinkstaub oder Eisen anwendeten; letzteres giebt bessere Resultate. Das symmetrische Metaxylidin siedet bei 220° (Thermometer im Dampf, Barometerstand 739 mm). Das specifische Gewicht ist 0.972 bei 15°.

Die Acetverbindung schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 140.5°, während Wroblewski 144° angiebt.

Das Xylenol, $C_6H_3(\overset{1.3}{CH_3})_2\overset{5}{O}H$, aus der Diazoverbindung der Base erhalten, destillirt leicht mit den Wasserdämpfen. Es krystallisirt leicht aus verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser und lässt sich auch durch Sublimation in prächtig weissen Nadeln erhalten, die bei 68⁰ schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	78.68	78.11 pCt.
H	8.20	8.33 »

Das Tribromxylenol, $C_6(CH_3)_2Br_3OH$, durch Zusatz von Brom zu der wässerigen Lösung des Xylenols erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in feinen, weissen Nadeln, die bei 166° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	66.85	67.10 pCt.

Das Metaxylochinon, $C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2\overset{2.5}{O_2}$, wurde nach der Nietzki-schen Methode dargestellt; aus 3 g Base erhielten wir etwa 1 g Chinon, welches bei 73° schmilzt und in prächtigen, gelben Nadeln sublimirt.

	Berechnet	Gefunden
C	70.58	70.32 pCt.
H	5.88	6.17 »

Das Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in Krusten; es sublimirt in weissen Nadeln, Schmp. 149°.

Nitro-*s*-metaxylidin, $C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2(\overset{5}{N}H_2)\overset{4}{N}O_2$.

Nitrirt man *s*-Metaxylidin, gelöst in 10 Theilen Schwefelsäure mit 1 Molekül Salpetersäure von 40° Bé., die mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure verdünnt ist, so erhält man ein Nitroxylidin, das beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser sofort frei ausfällt. Es ist leicht mit Wasserdampf destillirbar und bildet gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	16.88	16.41 pCt.

Durch Reduction erhielten wir ein bei 71° schmelzendes Diamin, das alle Reactionen der Ortho-, keine der Paraverbindungen gab. Metaxylol-orthodiamin schmilzt in ganz reinem Zustande bei 77° (siehe die folgende Abhandlung: Hofmann fand 74°). Zur völligen Reinigung reichte die kleine Menge Substanz, die wir besassen, nicht aus; immerhin kann über ihre Identität mit dem bei 77° schmelzenden Körper kein Zweifel herrschen.

Die Bildung eines isomeren Paranitro-*s*-metaxylidins konnten wir unter diesen Bedingungen nicht constatiren; dasselbe dürfte sich jedoch aus dem *s*-Metacetxylid erhalten lassen.

Paraxylidin, $C_6H_3\overset{1.4}{(CH_3)_2}\overset{2}{NH_2}$.

Das schon von Schaumann erhaltene Paraxylidin stellten wir durch Nitrirung von reinem Paraxylol mit Salpeterschwefelsäure und Reduction mit Eisen und Essigsäure in gleicher Weise wie seine Isomeren dar.

Nitroparaxylol siedet bei 238½—239° (Thermometer ganz im Dampf; Barometerstand 739 mm); specifisches Gewicht 1.132 bei 15°.

Paraxylidin siedete unter den gleichen Bedingungen bei 215°; specifisches Gewicht 0.980 bei 15°.

Paracetxylid schmolz bei 139°.

Paraxylidin, nach der Nietzki'schen Methode oxydirt, lieferte eine reichliche Ausbeute (über 70 pCt.) Chinon, welches bei 123° schmolz und in jeder Beziehung mit dem Nietzki'schen Xylochinon[1]) übereinstimmte.

	Berechnet	Gefunden
C	70.58	70.49 pCt.
H	5.88	5.67 »

Das Hydrochinon krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, in Tafeln; es sublimirt in weissen, langen Nadeln, Schmelzpunkt 210°.

Ueberführung der Xylidine in Amidotrimethylbenzole.

Die salzsauren Salze der sechs isomeren Xylidine wurden nach der Hofmann'schen Reaction durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 300—320° in Amidotrimethylbenzole übergeführt. Das Studium dieser letzteren ist noch nicht vollständig beendigt, wir wollen aber immerhin schon die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen und dieselben später, nachdem die Umlagerung der beiden Orthoxylidine mit grösseren Mengen wiederholt sein wird, ergänzen.

a-Orthoxylidin, $C_6H_3\overset{1}{(NH_2)}\overset{3.4}{(CH_3)_2}$,

liefert das feste Pseudocumidin, $C_6H_2\overset{1}{(NH_2)}\overset{3.4.6}{(CH_3)_3}$, neben kleinen Mengen eines flüssigen Isomeren, welches allem Anschein nach mit dem aus dem benachbarten Orthoxylidin identisch ist.

v-Orthoxylidin, $C_6H_3\overset{1}{(NH_2)}\overset{2.3}{(CH_3)_2}$,

ergiebt ein flüssiges Amidotrimethylbenzol, welches gegen 240° siedet und eine über 180° schmelzende Acetylverbindung liefert. Dasselbe soll in grösserer Menge dargestellt und näher untersucht werden.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 472.

a-Metaxylidin, $C_6H_3(\overset{1}{N}H_2)(\overset{2.4}{C}H_3)_2$,

geht, wie Hofmann schon vor längerer Zeit nachgewiesen, glatt in Mesidin, $C_6H_2(\overset{1}{N}H_2)(\overset{2.4.6}{C}H_3)_3$, über.

v-Metaxylidin, $C_6H_3(\overset{1}{N}H_2)(\overset{2.6}{C}H_3)_2$,

liefert in gleich glatter Weise Mesidin.

s-Metaxylidin, $C_6H_3(\overset{1}{N}H_2)(\overset{3.5}{C}H_3)_2$,

geht in ein krystallisirtes, bei 67—68° schmelzendes, bei 245° (uncorr.) siedendes Isocumidin über. Schmelzpunkt der Acetylverbindung 163—164°; Schmelzpunkt des Cumenols 98—99°. Hr. Kohn, der diese Verbindung und einige ihrer Abkömmlinge dargestellt hat, wird darüber später im Zusammenhang berichten.

Paraxylidin, $C_6H_3(\overset{1}{N}H_2)(\overset{2.5}{C}H_3)_2$,

liefert das krystallisirte Cumidin, $C_6H_2(\overset{1}{N}H_2)(\overset{2.5.4}{C}H_3)_2$, welches in neuerer Zeit vielfach untersucht worden ist.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

---

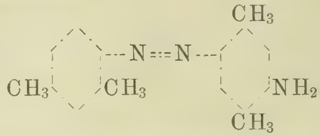
529. E. Nölting und S. Forel: Ueber Amidoazoderivate der drei Xylole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Man kennt bis jetzt nur ein Amidoazoxylol, welches von Nietzki[1]) aus käuflichem Xylidin erhalten wurde. Technisches Xylidin besteht nun zwar häufig der Hauptmenge nach aus dem unsymmetrischen Metaxylidin, da aber nach Jacobsen das Xylol die drei Isomeren in wechselnder Menge enthält und diese durch Nitriren und Reduction fünf Xylidine zu liefern im Stande sind (vergl. die vorherige Abhandlung), so war es von einigem Interesse, die isomeren Amidoazoderivate aus den reinen Xylidinen darzustellen und dieselben mit den von Nietzki erhaltenen zu vergleichen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe eine gemischte Verbindung ist, die Metaxylol im einen, Para-

[1]) Diese Berichte XIII, 472.

xylol im anderen, dem amidirten Kern, enthält, und der hiernach folgende Constitution zukommt:



Hiermit stimmt die Beobachtung von Carstenjen[1]) vollkommen überein, nach welcher sich das von Nietzki erhaltene, bei 125° resp. 123° schmelzende Xylochinon vom Paraxylol ableitet.

Amidoazo-*a*-metaxylol,

$$C_6H_3\begin{cases} N & (1) \\ CH_3 & (2) \\ CH_3 & (4) \end{cases} = (6)\,N - C_6H_2\begin{cases} NH_2 & (1) \\ CH_3 & (2) \\ CH_3 & (4) \end{cases}.$$

Wir wollen die Darstellung dieses Körpers ausführlich beschreiben. Die folgenden Amidoazoverbindungen sind alle in analoger Weise dargestellt worden, theils mit ziemlich beträchtlichen Mengen (50—100 g beim Paraxylidin z. B.), theils mit sehr kleinen (3—6 g, bei den Orthoxylidinen).

Man mischt in einem im Kältegemisch befindlichen Becherglase

Metaxylidin	121 g
Metaxylidinchlorhydrat .	157 g

und trägt langsam eine 20- bis 25procentige Lösung ein von

Natriumnitrit	69 g.

Die Diazoamidoverbindung wird mit Aether aufgenommen[2]), der Aether schnell abgedunstet und dem Rückstand zugesetzt

Metaxylidin	120 g,
Metaxylidinchlorhydrat	10—15 g.

Man erwärmt sodann auf dem Wasserbade bei ca. 50° einige Stunden, bis eine Probe, mit Säure erwärmt, keinen Stickstoff mehr entwickelt, und kocht zur Trennung der Amidoazoverbindung vom Xylidin mit mässig verdünnter Salzsäure aus. Das Xylidin und ein Theil der Azoverbindung gehen in Lösung, während die bei Weitem grössere Menge als Chlorhydrat ungelöst bleibt. Dasselbe wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Man setzt alsdann die Base mit Ammoniak in Freiheit und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol. Die sauren Laugen werden neutralisirt und durch Destillation mit Wasserdampf die primäre Base wiedergewonnen.

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. [2], XXIII, 423.

[2]) Wenn, wie dies manchmal der Fall ist, sie sich fest abscheidet, kann man sie auch einfach abfiltriren.

Der rückständige, ziemlich unreine Azokörper wird in absolutem Alkohol gelöst, hieraus mit gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat gefällt, die Base wieder in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Man erhält so noch eine gewisse Menge Substanz, jedoch verlohnt es kaum der Mühe, diese Aufarbeitung vorzunehmen, da man von vornherein mindestens 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute an fast reinem Chlorhydrat erhält [1]).

Das Amidoazometaxylol krystallisirt in schönen, orangegelben Blättchen, die bei 78° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, leicht in Benzol.

Das Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische oder benzolische Lösung der Base. Es ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das sich in Alkohol schwer mit grüner Farbe löst, ähnlich wie das Orthoamidoazoparatoluol. In Phenol löst es sich ebenfalls mit prächtig grüner Farbe.

Analysirt wurde die freie Base

	Berechnet	Gefunden
N	16.60	16.40 pCt.

und das Chlorhydrat

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.30	12.60 pCt.

Die Amidoazoverbindung, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, lieferte neben Metaxylidin ein Diamin, welches von ersterem durch Destillation getrennt wurde. Es lässt sich aus dem über 260° siedenden Antheil leicht abscheiden. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet es grosse, weisse Blättchen, die sich selbst an der Luft ganz unverändert aufbewahren lassen. Es ist in Wasser und kaltem Benzol schwer löslich, nicht ganz leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroïn, leicht dagegen in siedendem Benzol. Es schmilzt bei 77—78° und giebt alle Reactionen der Orthodiamine (Rothfärbung mit Eisenchlorid, Benzaldehydin, Anhydroverbindung mit Essigsäureanhydrid u. s. w.), keine der Diamine der Meta- oder Parareihe.

Hofmann [2]) giebt für das Orthodiamin des Metaxylols den Schmelzpunkt 74° an.

	Berechnet	Gefunden
N	20.58	21.04 pCt.

---

[1]) Man kann auch, wie es Witt und Nölting beim Amidoazotoluol aus Paratoluidin gethan haben, dem Rohproduct eine der Salzsäure des Chlorhydrats entsprechende Menge Alkali hinzusetzen, die primäre Base mit Wasserdampf abtreiben, die rückständige Amidoazoverbindung in Alkohol oder Benzol lösen und mit gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat wieder ausfällen.

[2]) Diese Berichte IX, 1298.

Amidoazo-*v*-Metaxylol,

$$C_6H_3\begin{cases}N(1)=N(4)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (6)\end{cases}\!\!\!\!\!\;\searrow C_6H_2\begin{cases}NH_2\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (6)\end{cases}.$$

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben, bei 77.5° schmelzenden Blättchen; in concentrirtem Alkohol und in Benzol ist es leicht löslich. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol oder Alkohol mit rother Farbe.

Das Platindoppelsalz bildet ein rothes, krystallinisches Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.45	21.20 pCt.

Das durch Reduction erhaltene Diamin, das wir aus Mangel an Substanz nicht rein darstellen konnten, liefert Chinon. Diese Thatsache sowohl wie die Rothfärbung des Chlorhydrates und die Thatsache, dass Amidoazoverbindungen mit Metastellung der N=N-Gruppe zum Amid sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten lassen, scheint uns für die oben gegebene Constitutionsformel beweisend.

Amidoazo-*s*-Metaxylol,

$$(CH_3)_2C_6H_3-N(1)=N(4)\ C_6H_2\begin{cases}NH_2\ (1)\\ CH_3\ (3)\\ CH_3\ (5)\end{cases},$$

wird aus Alkohol in gelben Blättchen erhalten, die bei 95° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.60	16.25 pCt.

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit violettrother Farbe. Das bei der Reduction neben *s*-Metaxylidin erhaltene Diamin haben wir nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten; es wurde jedoch durch Ueberführung in das bei 73° schmelzende Metaxylochinon sicher als ein Paradiamin charakterisirt. Im Uebrigen zeigte es alle Reactionen der Para-, keine der Orthodiamine.

Amidoazo-*v*-Orthoxylol,

$$C_6H_3\begin{cases}N(1)=N(4)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (3)\end{cases}\!\!\!\!\!\;\searrow C_6H_2\begin{cases}NH_2\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ CH_3\ (3)\end{cases}.$$

Aus Alkohol oder Benzol krystallisirt, bildet es glänzende, gelbe Blättchen, die bei 110.5° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.60	16.33 pCt.

Bei der Reduction liefert es *v*-Orthoxylidin und ein Diamin, aus welchem Orthoxylochinon, Schmp. 55° erhalten wurde.

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit rother Farbe.

Amidoazo-Orthoxylol,

$$C_6H_3\begin{cases} N(1) = (6)\,N \\ CH_3 \quad (3) \\ CH_3 \quad (4) \end{cases} \qquad C_6H_2\begin{cases} NH_2 \quad (1) \\ CH_3 \quad (3), \\ CH_3 \quad (4) \end{cases}$$

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in gelben Blättchen, die bei 179° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.60	16.51 pCt.

Das bei der Reduction neben dem krystallisirten Xylidin erhaltene Diamin, das wir nicht im Zustande der Reinheit isolirt haben, gab die charakteristischen Reactionen der Orthoreihe. Das Chlorhydrat des Amidoazokörpers löst sich in Phenol mit grüner Farbe.

Amidoazo-Paraxylol,

$$C_6H_3\begin{cases} N(1) = N(4) \\ CH_3 \quad (2) \\ CH_3 \quad (5) \end{cases} \qquad C_6H_2\begin{cases} NH_2 \quad (1) \\ CH_3 \quad (2), \\ CH_3 \quad (5) \end{cases}$$

wird aus Alkohol in rothen, bei 150° schmelzenden Blättchen erhalten. Das Chlorhydrat ist schön roth und löst sich in Phenol mit violettrother Farbe. Bei der Analyse ergab es

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.30	12.00 pCt.

Das Chloroplatinat bildet rothe Krystalle, die bei 100° getrocknet wurden.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.45	21.66 pCt.

Bei der Reduction erhält man neben Paraxylidin ein Diamin, das aus Benzol umkrystallisirt schöne, weisse, luftbeständige Nadeln bildet, die bei 146.5° — 147° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	20.58	20.24 pCt.

Bei der Oxydation liefert es Paraxylochinon Schmp. 123° in reichlicher Ausbeute und zeigt im Uebrigen alle Reactionen der Paradiamine.

Keines der hier beschriebenen sechs Amidoazoxylole ist mit dem Nietzki'schen identisch; dagegen stimmen das Diamin und das Chinon aus dem Amidoazoparaxylol mit den von Nietzki erhaltenen überein. Da das käufliche Xylidin neben Meta- auch Paraxylidin enthält, so war es wahrscheinlich, dass Nietzki ein gemischtes Azoderivat von Meta- und Paraxylol in den Händen gehabt hat.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Gemischtes Amidoazo-α-metaparaxylol,

$$C_6H_3\begin{cases} N(1) = N(4) \\ CH_3 \quad (2) \\ CH_3 \quad (4) \end{cases} C_6H_2\begin{cases} NH_2 \; (1) \\ CH_3 \; (2) \\ CH_3 \; (5) \end{cases}.$$

Wir haben dasselbe in folgender Weise dargestellt: Zu 26 g α-Metaxylidinchlorhydrat und 20 g Paraxylidin, die in einer Schale zusammengerieben waren, wurden 50 ccm einer Lösung von Natriumnitrit zugegeben, die 227 g $NaNO_2$ im Liter enthielt. Es bildet sich eine ziemlich beständige Diazoamidoverbindung, die bei 47° schmilzt, aber sich immerhin leicht beim Aufbewahren spontan in Amidoazoverbindung umsetzt. Mit 20 g Paraxylidin und 4 g Paraxylidinchlorhydrat auf dem Wasserbade erwärmt, wird sie in wenigen Stunden vollkommen umgelagert.

Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, bildet das Amidoazoxylol rothe Blättchen, die bei 110—111° schmelzen. Nietzki giebt für sein Product 115° an. Bei der Reduction erhielten wir neben Metaxylidin das bei 146.5°—147° schmelzende Xylenparadiamin, und aus diesem Paraxylochinon. Hr. Nietzki hatte die Güte, uns seine Präparate zum Vergleich zu übergeben; Schmelzpunkte und Eigenschaften stimmten mit denen der unsrigen überein. Die constant von Nietzki höher gefundenen Schmelzpunkte beruhen auf Thermometerdifferenzen. Das von uns angewendete Thermometer ist ein Normalthermometer von Geissler, dessen Genauigkeit controlirt worden war. Zu bemerken ist schliesslich, dass die Chlorhydrate der fünf Amidoazoxylole, in denen die Azogruppe zur Amidogruppe in Parastellung steht, sich in Phenol und auch wenngleich weniger schön in Alkohol, mit rother Farbe lösen, während die zwei, in denen die beiden Gruppen in Orthostellung sich befinden, mit grüner Färbung lösliche Chlorhydrate bilden. Allgemein gültig ist die Grünfärbung bei den Orthoamidoazoverbindungen übrigens nicht, wie sich beim Studium des festen Cumidins herausstellte. (Vergleiche die Abhandlung von Nölting und Baumann, diese Berichte XVII, S. 1148.)

Mülhausen i./E., École de Chimie.

530. E. Nölting: Zur Constitution der Phtalsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die Stellung der drei Phtalsäuren ist seit langer Zeit festgestellt, jedoch ist die Ableitung derselben eine ziemlich complicirte. Auf der Untersuchung über die isomeren Xylidine von Forel und mir fussend, lässt sich ein neuer und sehr einfacher Beweis für dieselbe beibringen. Wie bekannt, liefern die drei Xylole bei der Oxydation die drei Phtalsäuren. Wie ich mich überzeugt habe, verläuft dieselbe mit Permanganat besonders glatt und giebt ausgezeichnete Ausbeuten. Nun leiten sich vom Metaxylol drei isomere Nitroxylole, Xylidine und Xylenole ab; vom Orthoxylol zwei, vom Paraxylol nur eines. Der Isophtalsäure kommt demnach die Stellung 1, 3 zu, der Phtalsäure 1, 2, der Terephtalsäure 1, 4, wenn man die Kékulé'sche Benzolformel den Betrachtungen zu Grunde legt. Der Beweis ist, wie man sieht, sehr einfach, und dem von Körner[1]) für die Dibrombenzole und von Griess[2]) für die Phenylendiamine geführten ganz analog.

Mülhausen i./E., École de Chimie.

531. J. Klingel: Ueber *p*-Amidoacetophenon, *o*-Amido-*m*-acetyltoluol und einige Derivate dieser Körper.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aromatische primäre Amine und Alkohole der Fettreihe reagiren, wie bekannt, beim Erhitzen mit Chlorzink in der Weise, dass jeweilen direct, d. h. ohne eine Uebergangsverbindung, ein normal homologes, also wieder ein primäres Amin entsteht.

Radicale der Fettsäuren scheinen bis jetzt noch nicht direct in den Kern der aromatischen Amine eingeführt worden zu sein.

Dagegen erhielt Higgin[3]) im hiesigen Universitätslaboratorium durch die Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Anilin ein benzoylirtes Amidobenzophenon, aus dem sich das Amidobenzo-

[1]) Gazzetta Chimica Italiana 1874, S. 305. Jahresbericht 1875, S. 299.

[2]) Diese Berichte VII, 1226.

[3]) Diese Berichte XII, 679 und XV, 1451.

phenon leicht isoliren liess, und ebenso hat Doebner[1]) aus Phtalanilin und Benzoylchlorid ein benzoylirtes Phtalanilin, und aus diesem eine mit dem obigen Amidobenzophenon identische Base (*p*-Benzoanilin) dargestellt.

Die directe Einführung von Fettsäureradicalen, vor Allem das der Essigsäure in den Kern des Anilins musste um so mehr Interesse haben, als das Orthoacetylderivat dieser Base (*o*-Amidoacetophenon) in Beziehungen zur Indigogruppe steht. Ist es ja in neuester Zeit Baeyer und Bloem[2]) gelungen, aus dem in der Seitenkette gebromten *o*-Amidoacetophenon Indigo darzustellen.

Veranlasst durch Hrn. Prof. Merz, habe ich Versuche, über die Einführung der Acetylgruppe in den Kern des Anilins und Orthotoluidins unternommen und lasse ich deren Ergebniss folgen[3]).

p-Amidoacetophenon, $\overset{4}{C_2H_3O} . C_6H_4 . \overset{1}{N}H_2$.

Um ein Amidoacetophenon (Amidoacetylbenzol oder Acetoanilin), beziehungsweise dessen Acetylderivat zu erhalten, erhitzte ich Anilin-Chlorzink zuerst mit Eisessig auf 150, 200 und bis 250°, aber unter allen Umständen entstand nur mehr oder weniger reines Acetanilid.

Bessere Resultate ergab die Anwendung von Essigsäureanhydrid an Stelle des Eisessigs.

Wie Vorversuche lehrten, erhält man beim Erhitzen von Anilin-Chlorzink mit Essigsäureanhydrid auf 200° die Acetylverbindung einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Base, aber ausserdem reichlich ein nur wenig erquickliches Nebenproduct, dessen Menge jedoch, nach Maassgabe durch andere Versuche, sehr abnimmt, wenn bei nicht so hoher Temperatur operirt wird.

Gute Dienste leistete das folgende Verfahren:

Man erhitzt Anilin, Chlorzink und Essigsäureanhydrid, im Verhältniss von 2 : 3 : 5 Gewichtstheilen, während vier bis fünf Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Die Reactionsmasse, eine braune, zähe Flüssigkeit, wird mit concentrirter Salzsäure, in der sie sich leicht löst, anhaltend gekocht, um alles Säureamid zu zersetzen, und dann mit so viel überschüssiger Natronlauge vermischt, dass das zuerst ausgefällte Zinkhydrat wieder vollständig in Lösung geht. Gleichzeitig scheidet sich aufschwimmend ein braunes Oel ab, welches noch Anilin enthält, aber doch in der Regel allmählich erstarrt. Das Oel wird vermittelst eines Scheidetrichters gesondert und hierauf, um das Anilin

---

[1]) Ibid. XIII, 1011.

[2]) Ibid. XVII, 963.

[3]) Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XVII, 1613.

zu entfernen, mit Wasserdampf behandelt. Sobald kein Anilin mehr übergeht, filtrirt man die erhaltene Lösung von noch ungelösten Theilen. Letztere werden wiederholt mit frischem Wasser ausgekocht, so lange eben, als dieses noch etwas löst.

Im Rückstand bleibt ziemlich viel dunkle, wie Harz aussehende Substanz [1]).

Die verschiedenen Auszüge vereinigt man, concentrirt sie durch Eindampfen und lässt dann erkalten, wobei lange, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, verflachte, fächerförmig geordnete Nadeln anschiessen, welche nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss erscheinen und durch ihren constanten Schmelzpunkt als einheitliche Substanz erkannt werden.

Das vom Anilin befreite, sonst rohe Reactionsproduct lässt sich auch so reinigen, dass man es in Aether löst und zur Lösung Petroläther bis zur beginnenden Fällung setzt, worauf abfiltrirt, und die Lösung sich selbst überlassen wird. Aus dem rückständigen Petroläther schiessen darin nur wenig lösliche, verflachte gelbe Nadeln an, welche man durch nochmaliges Umkrystallisiren völlig weiss und mit demselben Schmelzpunkt wie das frühere Präparat erhält.

Im Ganzen jedoch ist das erste Verfahren vorzuziehen.

Die Elementaranalyse des normalen Präparats lieferte auf die Formel eines Amidoacetylbenzols, C_8H_9NO, stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.11	71.28 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.92 »

Der Krystallbeschaffenheit obiger Base ist bereits gedacht worden. Dieselbe schmilzt bei 105—106°, siedet unzersetzt bei 293—295°, während das isomere Acetanilid unter denselben Umständen bei 295° destillirte. In Weingeist, Aether, auch in heissem Wasser ist die Base leicht, in kaltem Wasser schwer, in Benzol und Petroläther sehr schwer löslich.

Die hier gemachten Angaben stimmen in der Hauptsache durchaus überein mit denen von Drewsen [2]) über das *p*-Amidoacetophenon (Schmp. 106°), so dass ich offenbar den gleichen Körper erhalten hatte.

Die Ausbeute an Amidoketon betrug 50—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins.

Ein Ueberschuss an Essigsäureanhydrid trägt zu geringerer Bildung des harzartigen Nebenproductes bei.

[1]) Diese Substanz besitzt basische Eigenschaften, war aber bis jetzt weder für sich noch in ihren Salzen krystallisirt zu erhalten.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 163.

Salze des Amidoacetophenons.

Mit Säuren bildet das Amidoacetophenon gut krystallisirende Salze; dieselben lösen sich in überschüssiger Säure meist leicht auf, wesshalb solche zu vermeiden ist. Die von mir untersuchten Salze enthalten kein Krystallwasser. Bei 100° zersetzen sie sich theilweise schon und müssen desshalb über Schwefelsäure getrocknet werden.

Hydrochlorat, $(C_2H_3O . C_6H_4 . NH_2)HCl$.

Dieses Salz wird am besten dargestellt, indem man trockenen Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base leitet. Es scheidet sich hierbei in feinen weissen Nadeln aus und wird durch Abwaschen mit Aether analysenrein erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es grössere Nadeln.

Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.69	20.73 pCt.

Das salzsaure Amidoacetophenon ist in Wasser und Weingeist in der Kälte leicht, beim Erwärmen sehr leicht löslich.

Sulfat, $(C_2H_3O . C_6H_4 . NH_2)_2H_2SO_4$.

Diese Verbindung erhält man nach dem Vermischen einer heissen concentrirten wässrigen Lösung der Base mit der theoretischen Menge Schwefelsäure beim Erkalten in weissen Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure fällt aus einer ätherischen Lösung der Base das Sulfat in seidenglänzenden Nädelchen.

Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	26.63	26.95 pCt.

Das Sulfat wird auch von kaltem Wasser und Weingeist leicht gelöst, aber doch nicht in dem Grade wie das Hydrochlorat.

Oxalat, $(C_2H_3O . C_6H_4 . NH_2)_2H_2C_2O_4$.

Werden die theoretischen Mengen Amidoacetophenon und Oxalsäure in wässeriger Lösung zusammengebracht, diese stark eingedampft, so schiesst das Oxalat beim Erkalten in rosettenförmig gruppirten, nierenartigen, weissen Krystallbildungen an. Dasselbe ist in Wasser und Weingeist auch in der Kälte leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60.00	60.44 pCt.
Wasserstoff	5.55	5.93 »

Platindoppelsalz, $(C_8H_9NO . HCl)_2PtCl_4$.

Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung des Amidoacetophenons das obige Salz in feinen gelben Nadeln.

Platinbestimmung.

	Berechnet	Gefunden.
Platin	28.62	28.89 pCt.

Das Platindoppelsalz ist schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Weingeist, etwas schwerer löslich in Aether, sehr schwer löslich dagegen, auch beim Erwärmen, in Wasser.

Acetylamidoacetophenon, $C_2\overset{4}{H_3}O . C_6H_4 . \overset{1}{N}H . C_2H_3O$.

Wie aus Früherem ersichtlich, entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chlorzink-Anilin ein acetylirtes Amidoacetophenon. Die Reindarstellung dieses Körpers ist jedoch wegen des stets noch beigemengten Acetanilids umständlich; aber sie gelingt leicht bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und reinem Amidoacetophenon.

Genannte Körper wirken unter Erwärmen auf einander ein. Die Reaction wurde durch einstündiges Erhitzen unter Rückfluss zu Ende geführt. Hierbei resultirte ein braungelbes öliges Liquidum, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde dieser Körper rein weiss erhalten.

Seine Elementaranalyse stimmte auf die erwartete Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67.79	67.70 pCt.
Wasserstoff	6.21	6.46 »

Das Acetylamidoacetophenon krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln, welche bei 166—167° schmelzen. In Weingeist und in heissem Wasser ist es leicht, in kaltem Wasser wenig löslich.

Oxyacetophenon (Acetylphenol), $C_2\overset{4}{H_3}O . C_6H_4 . \overset{1}{O}H$.

Dieses Phenol wurde aus dem Amidoacetophenon unter intermediärer Bereitung des entsprechenden Diazochlorids dargestellt.

Ich setzte zur gut gekühlten Lösung der Base in verdünnter Salzsäure nach und nach die berechnete Menge Natriumnitrit, ebenfalls in kalter Lösung. — Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen mit Wasser vermischt, sodann am Rückflusskühler langsam schliesslich bis zum Sieden erhitzt. Hierbei färbte sie sich allmählich dunkler, und es trat unter starkem Schäumen eine lebhafte Stickstoff-

entwicklung ein, aber eine Ausscheidung fand nicht statt. Nach beendigter Gasentwicklung und dem Erkalten der Lösung wurde das entstandene Phenol durch Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine gelbliche Krystallmasse, welche keinen Stickstoff mehr enthielt und durch Umkrystallisiren aus Aether rein weiss erhalten wurde.

Analysenergebniss wie erwartet:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.58	70.47 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.21 »

Das Oxyacetophenon krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung beim Abdunsten in radialen gruppirten weissen Nadeln, schmilzt bei 107°, löst sich in Wasser, besonders reichlich in der Wärme, ferner leicht in Weingeist, Aether und in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Obwohl über die Stellung des Acetyls zum Amid im Molekül des Amidoacetylbenzols in Folge der übereinstimmenden Eigenschaften mit dem Paraamidacetophenon von Drewsen kaum ein Zweifel bestehen konnte, so hatte es doch Interesse, die von mir erhaltene Base in einen Körper von ganz bestimmt bekannter Constitution überzuführen.

Zu dem Behufe stellte ich zuerst das ihr entsprechende gejodete Keton dar, um von diesem aus durch Oxydation zur Parajodbenzoësäure zu gelangen.

Jodacetophenon (Acetyljodbenzol), $C_2 \overset{4}{H_3} O . C_6 H_4 \overset{1}{J}$.

Die Ueberführung des Amins in die correspondirende Jodverbindung wurde, wie üblich, durch Vermittlung des Diazochlorids bewerkstelligt.

Setzt man zu der Lösung des Diazochlorids, welche in bekannter Weise bereitet wird, überschüssige Jodwasserstoffsäure, so entsteht sofort eine braune, wolkige Trübung. Schon in der Kälte beginnt sodann die Entwicklung von Stickstoff, während zugleich ein aromatischer Geruch auftritt. Beim Erwärmen klärt sich die Flüssigkeit allmählich, indem sie ein dunkel gefärbtes Oel absetzt. Schliesslich wurde bis zum Kochen erhitzt und dieses ungefähr eine halbe Stunde fortgesetzt. — Ueber Nacht erstarrte das Oel zu einer krystallinischen Masse; auch hatte sich in der Flüssigkeit eine weisse flockige Ausscheidung gebildet.

Die Masse war durch etwas freies Jod verunreinigt. Ich habe deshalb das gesammte Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt,

den ätherischen Auszug zuerst mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, hierauf, um etwa gebildetes Phenol zu entfernen, mit verdünnter Lauge behandelt. Nach dem Verjagen des Aethers blieb das Jodacetophenon als ein gelbbräunliches Oel zurück und erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch; durch Destillation mit Wasserdampf liess es sich leicht reinigen. Ich erhielt es im Destillationswasser suspendirt in Form einer weissen, scheinbar flockigen Substanz, die unter dem Mikroskop als aus sechsseitigen Täfelchen bestehend erkannt wurde.

Der Jodgehalt dieses Präparates stimmte mit dem eines gejodeten Acetophenons überein.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.62	51.55 pCt.

Das Jodacetophenon krystallisirt aus seiner Lösung in Aether beim Abdunsten in weissen Blättchen oder verflachten Nadeln, riecht angenehm und schmilzt bei 79°. In Weingeist und Aether ist es leicht, auch in heissem Wasser nicht unerheblich löslich.

Die Oxydation des Jodacetophenons zu

p-Jodbenzoësäure

gelingt leicht vermittelst Chromsäure.

Ich setzte zur Lösung des Jodacetophenons in Eisessig die berechnete Menge Chromsäure ebenfalls in Eisessiglösung. In der Kälte trat keinerlei Reaction ein, weshalb unter Rückfluss erhitzt wurde, bis die vorher braune Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte; hierauf verdünnte ich mit Wasser. Nun schied sich ein weisser käsiger Niederschlag aus. Derselbe wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Das Sublimat bestand aus weissen, perlmutterglänzenden Blättchen; dieselbe Form hatte auch die aus Weingeist krystallisirte Säure.

Ihre Eigenschaften, sowie der Jodgehalt, liessen es ausser allem Zweifel, dass die Parajodbenzoësäure entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.21	51.20 pCt.

Den Schmelzpunkt der sublimirten *p*-Jodbenzoësäure fand ich übereinstimmend mit Beran[1]) bei 265—266°, während die aus Weingeist krystallisirte Säure weit niedriger schmolz. Ebenso kann ich seine Angabe über zweckmässige Sublimation und Reinigung der Säure bestätigen.

Es ist somit ein weiterer Beweis geliefert, dass in dem bei der Wechselwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink-Anilin sich

[1]) Diese Berichte XVIII, 137.

bildenden Amidoacetylbenzol das Acetyl zum Amid in die Parastellung tritt.

Wie Doebner[1]) gezeigt hat, entsteht aus tertiären Aminen beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink nur dann ein dem Malachitgrün analoger Farbstoff, wenn die Parastellung zum Amid unbesetzt ist. Das dimethylirte Derivat meiner Base durfte hiernach eine diesbezügliche Farbenreaction nicht geben.

Um das

Dimethylamidoacetophenon, $C_2H_3O \,.\, C_6H_4N(CH_3)_2$,

zu erhalten, erwärmte ich einen Theil Amidoacetophenon mit fünf Theilen Jodmethyl unter Verschluss zwei bis drei Stunden auf 100°.

Im Versuchsrohr war kaum Druck vorhanden. Der untere Theil der Reactionsmasse bestand aus intaktem, ziemlich hellem Jodmethyl, das theilweise von gelben, prismenartigen Krystallen durchsetzt war, oben auf schwamm ein braunes Oel. Das Jodmethyl wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, der Röhreninhalt sodann in Aether gelöst und, um etwas freies Jod zu entfernen, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron durchgeschüttelt, darauf der Aether abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb eine gelbbraune Krystallmasse von in einander geschobenen Prismen, jedenfalls das Ammoniumjodid. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, sondern sofort mit Silberoxyd und etwas Wasser auf dem Wasserbade digerirt, dann mit Aether ausgezogen, und nach Verjagung desselben der Destillation unterworfen. Hierbei ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Petroläther wurde die Verbindung analysenrein erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.61	73.45 pCt.
Wasserstoff	7.97	8.26 »

Das Dimethylamidoacetophenon schiesst aus Aether in schwach gelb gefärbten, nierenförmigen Aggregaten, aus heissem Wasser in gelblichen Blättchen an. Schmelzpunkt 58—59°. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether, sowie in heissem Wasser.

Mit Benzotrichlorid und Chlorzink erwärmt, bildet es, wie erwartet, keine grüne, sondern nur eine dunkelbraune Schmelze, welche sich mit gleicher Farbe in Weingeist löst.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 269.

Das Amidoacetophenon liefert, wenn es in ein ihm correspondirendes Diazosalz übergeführt und dieses mit Phenolen versetzt wird, rothe Farbstoffe.

Analysirt habe ich den mit β-Naphtol erhaltenen Farbstoff, das

Acetophenonazonaphtol, $C_2H_3O \,.\, C_6H_4N = NC_{10}H_6 \,.\, OH$.

Die Diazochloridlösung wurde in der üblichen Weise dargestellt. Ich setzte die verdünnte, kalte Lösung des Diazochlorids in einem solchen Betrage zu einer ebenfalls kalten und verdünnten Lösung der Natriumverbindung des β-Naphtols, dass gleiche Moleküle der beiden Körper zusammenkamen.

Augenblicklich schied sich ein rother, krystallinischer Farbstoff aus. Derselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Weingeist umkrystallisirt. So gereinigt, bildet er feine, zu Büscheln gruppirte rothe Nadeln, welche einen schwach grünen, metallischen Glanz zeigen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.48	74.32 pCt.
Wasserstoff	4.83	5.01 »

Der obige Azokörper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich dagegen in Weingeist. Verdünnte Ammoniakflüssigkeit nimmt ihn auch beim Erwärmen nicht auf, verdünnte Lauge aber leicht und mit dunkelrother Farbe. Seine weingeistige Lösung färbt Seide zwar lebhaft, aber nicht gerade schön roth.

Die Versuche, aus dem Amidoacetophenon das ihm zu Grunde liegende Keton, also das Acetophenon darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistige Lösung des Amidoacetophenons hat zwar Drewsen[1]) Acetophenon erhalten, jedoch war die Ausbeute eine sehr geringe.

Ich beabsichtigte deshalb die Amidogruppe in anderer Weise, mittelst Zinnsalz, zu eliminiren.

Zu der bis zum Gefrieren abgekühlten Diazochloridlösung, die keine freie Salzsäure enthielt, wurde nach und nach Zinnsalz, schliesslich bis zum bedeutenden Ueberschuss, gesetzt. Nach jeder Zugabe trat starkes Schäumen ein, die Flüssigkeit wurde gelblich weiss und milchig trüb. Nun wurde unter Rückfluss erhitzt; Schäumen und

1) loc. cit.

Gasentwickelung nahmen stark zu; nach etwa zweistündigem Kochen war eine Reaction nicht mehr zu bemerken.

Die Flüssigkeit hatte noch das milchige Aussehen, roch stark bittermandelölartig, und setzte beim Stehen grosse Mengen einer basischen Zinnverbindung ab. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging ein farbloses Oel über. Dasselbe war stickstofffrei und zweifellos das gewünschte Acetophenon, jedoch konnte wegen der nur sehr geringen Ausbeute nicht an eine einlässliche Untersuchung gedacht werden.

Einen gleichfalls negativen Erfolg hatte der Versuch, nach dem Verfahren von V. Meyer[1]), die Hydrazinverbindung darzustellen.

Setzt man zu der Lösung des Diazochlorids in concentrirter Salzsäure eine salzsaure Lösung von überschüssigem Zinnsalz, so scheidet sich fast augenblicklich ein breiiger, krystallinischer, zinnhaltiger Niederschlag von gelblicher Farbe ab. Ich habe denselben abfiltrirt und mit Wasser auszuwaschen versucht. Die Substanz nahm sofort rothe Farbe an, doch ging nur Zinnsalz in Lösung. Der getrocknete rothe zinnfreie Rückstand war amorph, und in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich.

Es scheint daher, dass bei obiger Reaction der Sauerstoff der Acetylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, wie dies E. Fischer[2]) und Reissenegger[3]) für die Einwirkung von Aldehyden bezw. Ketonen auf Hydrazine gezeigt haben, und wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung des betreffenden Körpers abgesehen.

o-Amido-*m*-acetyltoluol, $\overset{5}{C_2H_3O} . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NH_2}$.

In gleichem Sinne wie auf Anilin-Chlorzink reagirt Essigsäureanhydrid auch auf Orthotoluidin-Chlorzink. Die Ausbeute an Amidoacetyltoluol ist aber nicht gross, indem die Hauptmenge des Toluidins blos in Acettoluid übergeführt wird; sie beträgt etwa 10—20 Procent vom Gewichte des angewandten Toluidins. Einen Ueberschuss von Anhydrid anzuwenden, ist auch hier räthlich; dadurch wird zwar die Ausbeute nicht vermehrt, aber er trägt zu geringerer Harzbildung bei.

Dem entsprechend erhitze ich 1 Theil *o*-Toluidin, 2 Theile Chlorzink und 3—4 Theile Anhydrid 8—9 Stunden unter Rückfluss. Beim Erwärmen tritt alsbald Dunkelfärbung ein und das Chlorzink geht in Lösung. Das zähflüssige braune Reactionsproduct lässt sich durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure leicht zersetzen. Hier-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2976.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

[3]) Diese Berichte XVI, 661.

bei wird eine rothbraune Lösung erhalten, welche beim Vermischen mit Wasser rothbraune, harzartig aussehende Flocken absetzt.

Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge zum Filtrat scheidet sich ein rothbraunes Oel aufschwimmend ab, welches man von der alkalischen Zinklösung im Scheidetrichter trennt. Dieses Oel, eine Mischung der neuen Base mit regenerirtem Toluidin und harzartigen Substanzen, wird von dem Toluidin durch Behandeln mit Wasserdampf befreit. Im Destillationskolben hinterbleibt eine gelbe, wässrige Lösung der Base, sowie eine Schicht halbfester, brauner Substanzen. Durch Filtriren werden beide von einander getrennt, dann die harzigen Rückstände mit kochendem Wasser ausgezogen. Aus diesen wässrigen Lösungen krystallisirt das Amidoacetyltoluol nur theilweise aus; daher werden die Filtrate, entweder unter Zusatz von Lauge, welche die Löslichkeit vermindert, durch Eindampfen concentrirt, oder man schüttelt sie mit Aether aus, sondert diesen, destillirt ihn ab und löst den gelbbraunen Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser.

Das Amidoacetyltoluol ist in Wasser zwar nicht löslicher als das Amidoacetophenon, aber es scheidet sich nur bei einigermaassen reinen Lösungen in Krystallen ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurden diese rein weiss erhalten, und lieferte ihre Verbrennung die erwarteten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.48	72.30 pCt.
Wasserstoff	7.38	7.86 »

Das Amidoacetyltoluol krystallisirt aus Wasser in verflachten weissen Nadeln, welche mit denen des Amidoacetophenons grosse Aehnlichkeit haben. Aus Aether erhält man es bei rascher Verdunstung ebenfalls in Nadeln, bei langsamer dagegen in Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 102^0, der Siedepunkt bei $280-284^0$, während das isomere *o*-Acettoluid unter gleichen Umständen bei 296^0 destillirte. In heissem Wasser, in Weingeist, Aether, selbst in verdünnter heisser Lauge ist das Amidoacetyltoluol leicht löslich, aber so gut wie nicht löslich in Petroläther oder Benzol.

Salze des Amidoacetyltoluols.

Die Salze des Amidoacetyltoluols unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von denen des Amidoacetophenons. Ihre Löslichkeit in Wasser und Weingeist ist eine ähnliche; ebenso wie diese zersetzen sie sich theilweise bei 100^0.

Hydrochlorat, $C_2H_3O . C_7H_6 . NH_2 . HCl$.

Trockenes Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung der Base weisses, krystallinisches Hydrochlorat. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man es in weissen, flachen Prismen.

Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	19.13	19.03 pCt.

Sulfat, $(C_2H_3O . C_7H_6 . NH_2)_2 . H_2SO_4$.

Diese Verbindung wurde, wie das Sulfat des Amidoacetophenons, durch tropfenweise Zugabe der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure zur ätherischen Lösung der Base dargestellt und in Gestalt weisser, kleiner Nadeln erhalten. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, nahmen die Nadeln an Länge zu.

Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	24.74	24.69 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_9H_{11}NO . HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man die concentrirte salzsaure Lösung des Amidoacetyltoluols mit Platinchlorid, so treten alsbald feine, gelbe Nadeln auf. In verdünnten Lösungen entsteht eine Ausscheidung erst nach einiger Zeit, und werden dann compactere, braune, centralgruppirte Nadeln erhalten. Bei 100^0 getrocknet, nimmt das Platindoppelsalz eine graubraune Farbe an.

Platinbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	27.90	27.45 pCt.

Das Platindoppelsalz ist auch in kaltem Weingeist reichlich löslich, nur wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Acetamidoacetyltoluol, $C_2H_3O . C_7H_6 . NH . C_2H_3O$.

Amidoacetyltoluol löst sich in Essigsäureanhydrid unter Erwärmung auf. Die Lösung wurde, behufs Durchführung der Reaction, eine Zeit lang erwärmt; sie erstarrte beim Erkalten zu einer halbfesten Masse. Ich habe diese in heissem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Soda neutralisirt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Acetylverbindung schied sich dann als eine weisse krystallinische Masse aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem warmem Weingeist rein erhalten wurde.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.11	69.48 pCt.
Wasserstoff	6.80	6.86 »

Das acetylirte Amidoacetyltoluol bildet weisse, oft zu Büscheln gruppirte Stengelchen, die bei 143—144° schmelzen. In warmem Wasser und in Weingeist ist es reichlich löslich, schwerer in Aether.

Acetylkresol, $C_2H_3O . C_7H_6 . OH$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich genau in der beim Oxyacetophenon angegebenen Weise.

Die schwach gelb gefärbte Diazochloridlösung wird so lange erhitzt, als eine Gasentwicklung stattfindet, worauf man die rothbraun gewordene Flüssigkeit erkalten lässt und mit Aether extrahirt. Aus der mit niedrig siedendem Petroleum bis zur bleibenden Trübung versetzten, hierauf filtrirten ätherischen Lösung krystallisirt das Kresol in röthlichen Prismen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weiss sind und constant bei 104° schmelzen.

Ihre Elementaranalyse bestätigte, dass ein Acetylkresol vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.65 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.77 »

Das Acetylkresol löst sich leicht in Weingeist, Aether, sowie in heissem Wasser, und krystallisirt daraus in strahlig angeordneten flachen Prismen.

Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt.

Dimethylamidoacetyltoluol, $C_2H_3O : C_7H_6 . N(CH_3)_2$.

Die Methylirung des Amidoacetyltoluols gelingt ebenso leicht, wie diejenige des Amidoacetophenons.

Das durch zweistündiges Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erhaltene gelbbraune, krystallinische Ammoniumjodid wurde durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd entjodet, die dabei entstandene Ammoniumbase gesondert, dann destillirt.

Das hellgelbe ölige Destillat erstarrt alsbald zu einer farrenkrautähnlichen Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren dieser aus einer Mischung von Aether und Petroläther erhält man schwachgelbe, central gruppirte, flache Prismen. Schmelzpunkt constant 95°.

Analysenergebniss entsprechend der Formel $C_{11}H_{15}NO$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.57	74.29 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.16 »

Das Dimethylamidoacetyltoluol krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen. In Weingeist, Aether, sowie in heissem Wasser, ist es leicht, dagegen in Petroläther so gut wie nicht löslich.

Mit Benzotrichlorid und Chlorzink erwärmt, liefert die dimethylirte Verbindung eine schwarzbraune Schmelze, welche sich in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst; die wässrige Lösung ist mehr blauroth.

Eine wirkliche Farbstoffbildung hatte jedoch nicht stattgefunden, und es könnte daher auch kein Rückschluss auf die Stellung der Acetylgruppe zum Amid gemacht werden.

Nach Analogien kam voraussichtlich nur die Ortho- oder Parastellung in Betracht.

Um die Stellungsfrage zu lösen, habe ich das Amidoacetyltoluol (ebenso wie das Amidoacetophenon) zuerst in das ihm entsprechende gejodete Keton übergeführt; dieses musste bei passender Oxydation eine gejodete Phtalsäure liefern, und aus letzterer hoffte ich durch Behandeln mit Aetzalkalien eine der bekannten Oxyphtalsäuren zu erhalten.

Acetyljodtoluol, $C_2H_3O \, . \, C_7H_6J$

wurde wie üblich aus dem correspondirenden Diazochlorid mittelst Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Diese Säure erzeugt in der wässerigen Diazochloridlösung alsbald eine rothbraune Färbung und wolkige Trübung. Stickstoffentwicklung und Oelausscheidung beginnen schon bei gewöhnlicher Temperatur und werden durch Erhitzen bis zum Sieden beschleunigt.

Die so erhaltene dunkelbraune, ölige Jodverbindung ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird daher mit Aether ausgeschüttelt. Ihre Reinigung von freiem Jod und mitentstandenem Phenol geschieht in der beim Jodacetophenon angegebenen Weise durch Schütteln des ätherischen Auszugs mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und mit Natronlauge. Der abgehobene Aether hinterlässt ein rothbraunes öliges Liquidum, das in einer Kältemischung erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Da Versuche, diesen Körper aus verschiedenen Lösungsmitteln in fester krystallinischer Form zu erhalten und ihn so zu reinigen, nicht zum Ziel führten, sondern er sich dabei immer als Oel abschied, so wird er von den ihm noch anhaftenden öligen Bestandtheilen am besten durch Abwaschen mit etwas Weingeist oder Aether befreit.

Ich erhielt derart das Acetyljodtoluol als eine schwach gelbgefärbte, prismatisch-krystallinische Masse vom Schmp. 39°.

Ihr Jodgehalt wurde nach Voraussetzung befunden.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.84	48.94 pCt.

Das Acetyljodtoluol ist auch in kaltem Weingeist und Aether sehr leicht löslich, spärlich löslich in Ligroïn, Benzol und selbst in

heissem Wasser nicht löslich. Aus den verschiedenen Lösungen schied es sich beim Verdunsten stets nur als Oel ab.

Wie erwartet, gelingt die Ueberführung des Acetyljodtoluols in eine Monojodphtalsäure leicht. Als Oxydationsmittel diente Chromsäure.

Die Jodverbindung wurde mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung unter Rückfluss erhitzt, bis diese eine grüne Farbe zeigte, was nach ungefähr $1^1/_2$ stündigem Kochen der Fall war. Hierauf habe ich die saure Lösung mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt. Es schied sich sofort ein weisser, flockiger, volominöser Niederschlag ab.

Die Reinigung desselben gelangt am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, und zwar so, dass man zur heissen Eisessiglösung heisses Wasser setzt, bis bleibende Trübung erfolgt, sodann diese durch einige Tropfen Eisessig wieder klärt. Beim Erkalten krystallisirt eine Jodphtalsäure in feinen, weissen Nädelchen aus.

Jodgehalt der Formel $C_6H_3J(COOH)_2$ entsprechend.

	Berechnet	Gefunden
Jod	43.49	43.78 pCt.

Die obige Jodverbindung ist in kaltem Wasser so gut wie nicht, in kochendem nur sehr schwer löslich, wird dagegen von Eisessig, Weingeist, Aether und von warmem Chloroform leicht aufgenommen.

Vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt die Jodphtalsäure, wenn auch schwierig, und ohne vorher zu schmelzen (anfangs wie bei der *p*-Jodbenzoësäure geringe Jodabscheidung) zu weissen glänzenden Flocken, welche unter dem Mikroskop als ineinander gewobene Stengelchen erscheinen. Schmelzpunkt constant 203° bis 204°.

Die Alkalimetallsalze meiner Monojodphtalsäure sind in Wasser leicht, ihre meisten anderen Metallsalze nur wenig lösliche Verbindungen.

Näher untersucht wurde nur das Baryumsalz.

Jodphtalsaures Baryum, $C_6H_3J<\begin{smallmatrix}CO_2\\CO_2\end{smallmatrix}>Ba$.

Chlorbaryum erzeugt in der Lösung des Ammoniumsalzes der Jodphtalsäure einen weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser nur sehr schwer löst und kein Krystallwasser enthält.

Baryumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Baryum	32.08	31.90 pCt.

Auf gleiche Weise wie die Baryumverbindung der Jodphthalsäure wurde unter Anwendung von Chlorcalcium ihr Calciumsalz dargestellt. Dasselbe scheidet sich in mikroskopischen Nadeln aus.

Das Kupfer- und Silbersalz erhielt ich als krystallinische Niederschläge; ersteres ist von blassgrüner Farbe, letzteres weiss und färbt sich am Lichte dunkel.

Wie schon früher angedeutet, war es meine Absicht, um über die Stellung der Acetylgruppe zum Amid im Molekül des Amidoacetyltoluols Aufschluss zu erhalten, die Monojodphtalsäure durch Behandeln mit Aetzalkalien in eine Oxyphtalsäure überzuführen. Die Versuche, welche ich in dieser Richtung ausführte, hatten zwar nicht den erwarteten Erfolg, doch gaben sie in anderer Weise die gewünschte Auskunft.

2 g Jodphtalsäure wurden mit 5 ccm heiss gesättigter Kalilauge 4—5 Stunden auf 180—200^0 erhitzt; der Röhreninhalt, welcher in seinem unteren Theil aus brauner, zusammengeballter Masse, im oberen aus überschüssiger Kalilauge bestand, wurde in Wasser gelöst und angesäuert, worauf eine amorphe, gelbbraune Ausscheidung erfolgte. Ich habe dieselbe abfiltrirt und das Filtrat in üblicher Weise auf Jod geprüft. Die intensiv eingetretene Amylumblaureaction bewies, dass eine Jodabspaltung stattgefunden hat.

Nunmehr wurde der abfiltrirte gelbbraune Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Der grösste Theil (intacte Jodphtalsäure) blieb hierbei ungelöst; aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten in geringer Menge kleine Prismen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren dieser Krystalle ergab die nähere Untersuchung, dass sie frei von Jod waren, und dass ihre Eigenschaften vollständig mit denen der Paraoxybenzoësäure übereinstimmten.

Der Schmelzpunkt wurde constant bei 210^0 gefunden; die Substanz löste sich leicht in Weingeist, Aether, sowie heissem Wasser, schwer löslich war sie in Chloroform. Ihre wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid den für die Paraoxybenzoëäsure charakteristischen flockigen, gelben Niederschlag.

Oxyisophtalsäure war demnach nicht entstanden, denn die in diesem unseren Falle allein mögliche Säure (COOH : COOH : OH = 1 : 5 : 2) schmilzt erst bei 300^0 und giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung.

Von der ursprünglichen Jodphtalsäure aber unterschied sich die neue Säure (der Säurecharakter wurde durch das in kleinen Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche Baryumsalz erkannt): erstens durch die Abwesenheit von Jod, zweitens durch die leichte Löslichkeit in heissem Wasser, sowie durch den gesammten Habitus.

Die Ueberführung der Monojodphtalsäure in Paraoxybenzoësäure ist, wie aus dem Gesagten ersichtlich, keine glatte, denn nur ein geringer Theil derselben erfährt eine Veränderung. Mehrfach abgeänderte Versuche, um obige Reaction zu vervollständigen, führten nicht zum Ziel, weil schon 1—2stündiges Erhitzen auf 220° ausreichend war, die Jodphtalsäure vollständig zu zerstören, und noch weit schneller geschah dies beim Schmelzen mit Aetzkali.

Ich benutzte deshalb den mir gebliebenen kleinen Rest von Paraoxybenzoësäure zur Darstellung ihres Silbersalzes.

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt. Aus der erkalteten Lösung fällte Silbersolution einen weissen, krystallinischen Körper, welcher unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erkannt wurde. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie reichlich löslich waren, wurden dieselben besser ausgebildet erhalten.

Bei 100° getrocknet, färbte sich das Silbersalz etwas bräunlich, und mag dies, sowie die geringe mir zur Verfügung stehende Quantität Ursache des nur annähernd stimmenden Metallbefundes sein.

	Berechnet	Gefunden
Silber	44.08	44.93 pCt.

Es hatte Interesse, meine Jodphtalsäure durch nascirenden Wasserstoff in die Isophtalsäure überzuführen, um so einen weiteren Beweis für ihre Constitution zu bekommen. Aber bemerkenswerther Weise fand auch hierbei eine Kohlendioxydabspaltung statt, denn ich erhielt nicht Isophtalsäure, sondern glatt Benzoësäure.

2 g Jodphtalsäure wurden in verdünntem Weingeist gelöst und nach und nach bei gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Ueberschuss mit Natriumamalgam versetzt. Die Lösung trübte sich dabei gelbgrau; sie wurde schliesslich filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der abgehobene Aether hinterliess beim Abdunsten geringe Mengen eines krystallinischen Körpers. Derselbe war jodfrei, in kaltem Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in kochendem. Aus letzterem krystallisirte er in glänzenden, verflachten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ging diese Substanz leicht über, und wurden nach üblichem Verfahren schliesslich Blättchen erhalten, welche den constanten Schmelzpunkt 120—121° zeigten. Benzoësäure schmilzt bei 120.5°.

Ein weiterer Beweis dafür, dass der vorliegende Körper diese Säure war, lieferte sein leichtes Sublimiren, der dabei auftretende, Husten erregende Dampf, sowie die charakteristische, fleischfarbene

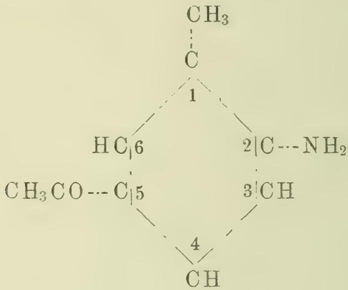
Fällung der wässerigen Lösung mit Eisenchlorid, so dass ich also zuverlässig Benzoësäure erhalten habe.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

In der aus Acetyljodtoluol (Muttersubstanz: *o*-Toluidin) dargestellten Jodphtalsäure wird durch Aetzkali das dem Jodatom benachbarte Carboxyl im Tausch gegen Wasserstoff abgespalten, für das Jod selbst tritt Hydroxyl ein und so entsteht Paraoxybenzoësäure.

Hiernach kann meine Jodphtalsäure nur ein Abkömmling der *m*-Benzoldicarbonsäure sein und zwar muss das Jodatom zu der einen Carboxylgruppe die Ortho-, zur anderen die Parastellung einnehmen.

Daraus ist nun ersichtlich, dass bei der Wechselwirkung von Essigsäureanhydrid mit *o*-Toluidin-Chlorzink das Acetyl zum Amid in die Parastellung tritt und also dem Amidoacetyltoluol die nachstehende Structurformel zukommt:



Zusammenfassung.

Werden Essigsäureanhydrid und Anilin-Chlorzink anhaltend unter Rückfluss erhitzt, so entsteht, neben Acetanilid, ein acetylirtes Amidoacetylbenzol:

$$C_2H_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, NH \,.\, C_2H_3O.$$

Das aus dieser Acetylverbindung, welche in weissen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167° krystallisirt, durch Verseifung gewonnene primäre Amin ist identisch mit Drewsen's Paraamidoacetophenon. Es krystallisirt gleichfalls in fächerförmig gruppirten, verflachten weissen Nadeln, schmilzt bei 105—106° und siedet bei 293—295°. Mit Säuren liefert es gut krystallisirende Salze.

Durch Zersetzung des Diazochlorids vom Paraamidoacetophenon mit Wasser wurde das *p*-Oxyacetophenon $C_2H_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, OH$ erhalten. Radial gruppirte, weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 107°.

Anderseits entstand durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Diazochlorid des Amidoketons *p*-Jodacetophenon C_2H_3O. C_6H_4J, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt und bei 79° schmilzt. Durch Chromsäure wurde das Jodacetophenon glatt zu Parajodbenzoësäure oxydirt. Schmelzpunkt 265—266°.

Das Dimethylamidoacetophenon

$$C_2H_3O . C_6H_4 . N(CH_3)_3$$

wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Amidobase dargestellt; aus Aether erhält man es in nierenförmigen, gelblichen Gestalten von strahliger Structur, aus Wasser krystallisirt es in Blättchen.

Amidoacetophenon liefert bei Ueberführung in seine Diazoverbindung und Einwirkung derselben auf Phenole rothe Farbstoffe.

Nicht anders als mit dem Anilin-Chlorzink reagirt Essigsäureanhydrid auch mit dem *o*-Toluidin-Chlorzink.

Das Amidoacetyltoluol, $C_2H_3O . C_7H_6 . NH_2$, krystallisirt in weissen Nadeln oder Prismen; es schmilzt bei 102° und siedet unzersetzt bei 280—284°. In heissem Wasser, in Weingeist und Aether löst es sich leicht, aber nur wenig in Petroläther oder Benzol. Dasselbe besitzt schwach basische Eigenschaften; seine Salze krystallisiren jedoch gut.

Das Acetylderivat des Amidoacetyltoluols wurde in weissen, stengligen Krystallen vom Schmelzpunkt 143—144° erhalten.

Acetylkresol, $C_2H_3O . C_7H_6 . OH$, auf dieselbe Weise dargestellt, wie das entsprechende Acetylphenol, bildet weisse Prismen und schmilzt bei 104°.

Das Dimethylderivat des Amidoacetyltoluols

$$C_2H_3O . C_7H_6 . N(CH_3)_2$$

krystallisirt in schwach gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 95°. Mit Benzotrichlorid und Chlorzink geschmolzen, liefert es eine dunkle Masse, die sich in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst; eigentliche Farbstoffbildung (Malachitgrünreaction) findet jedoch nicht statt.

Das dem Amidoacetyltoluol correspondirende Acetyljodtoluol, $C_2H_3O . C_7H_6J$, bildet schwach gelbe Prismen, schmilzt bei 39°; mit Chromsäure oxydirt, geht es in eine Monojodphtalsäure, $C_6H_3J(COOH)_2$, über. Dieselbe ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, aber leicht löslich in Weingeist, Aether, Eisessig, und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 203—204°.

Die Ueberführung der Jodphtalsäure in eine Oxyphtalsäure durch Erhitzen mit Kalilauge gelang nicht, sondern es entstand Paraoxybenzoësäure, woraus übrigens erhellt, dass auch im Amidoacetyltoluol die Parastellung zum Amid durch die Acetylgruppe besetzt sein muss.

Aehnlich wie gegen Kalilauge verhält sich die Jodphtalsäure zu nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und verdünnter Weingeist), denn auch so findet Kohlendioxydabspaltung statt, und man erhält nicht Isophtalsäure, sondern Benzoësäure.

Universität Zürich. Laboratorium des Herrn Prof. V. Merz.

---

532. Ad. Claus und C. Nicolaysen: Zur Kenntniss des Phenylacridins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. October.)

Wie schon von Bernthsen[1]) angegeben, widersteht das Phenylacridin der oxydirenden Wirkung der Uebermangansäure in wässriger oder alkalischer Lösung ungemein energisch. Verhältnissmässig leicht dagegen geht die Oxydation vor sich, wenn man in ganz schwach saurer Lösung das genannte Oxydationsmittel zur Einwirkung bringt. — In unseren ersten, nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuchen haben wir das Phenylacridin, in einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure gelöst, der Oxydation unterworfen und nach jedesmaligem Zusatz von übermangansaurem Kali wieder eine entsprechende Menge von Salzsäure zugesetzt, um eine schwach saure Reaction zu erhalten. Unter diesen Umständen erfolgt die Entfärbung des Permanganats schon in der Kälte ziemlich rasch, und wenn man die Reaction unter schneller Zugabe des Oxydationsmittels in der Wärme verlaufen lässt, so tritt sogar wahrnehmbare Chlorentwicklung ein. Das Ende der Einwirkung ist daran zu erkennen, dass die intensiv gelbe Färbung des Phenylacridinsalzes verschwunden ist und einer schwach röthlichen Färbung von unverändertem Permanganat Platz gemacht hat. — Wie schon nach der unter Umständen auftretenden Chlorentwicklung zu schliessen war, zeigte sich das bei diesen Versuchen erhaltene Product chlorhaltig, und es wurden nun die Versuchsbedingungen in der Weise abgeändert, dass statt der Salzsäure Schwefelsäure zur Neutralisation resp. zum Ansäuern Verwendung fand. — Auch in diesem Fall verläuft die Reaction, wie oben

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 224, 16.

beschrieben, schon in der Kälte, und sie scheint auch, insofern man dafür sorgt, dass während der ganzen Reaction die Flüssigkeit immer schwach sauer reagirt, im Ganzen glatt zu erfolgen, so dass Phenylchinolindicarbonsäure — also in voller Analogie zu der Oxydation des Acridins nach Gräbe und Caro[1]) — wenn auch nicht als einziges, so doch wenigstens als hauptsächlichstes Product gebildet wird.

Von dieser Säure befindet sich nach beendeter Reaction ein geringer Theil in der sauren, wässrigen Flüssigkeit, aus der er am besten — gleich als weisse Krystallmasse — dadurch gewonnen wird, dass man die vom Braunstein abfiltrirte wässrige Lösung mit Aether schüttelt: die in Wasser etwas lösliche Phenylchinolindicarbonsäure ist in ätherhaltigem Wasser ganz unlöslich. — Die Hauptmasse des Oxydationsproductes befindet sich in dem Braunstein, zugleich mit demselben ausgeschieden. Man löst sie durch Auskochen des abfiltrirten Braunsteins mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Alkali auf und erhält sie aus der so erhaltenen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure zum grössten Theil als braungefärbten Niederschlag ausgeschieden. Die Reinigung, d. h. Ueberführung in ein rein weisses Präparat, ist uns bis jetzt nur in der Art gelungen, dass die wässrigen, schwach sauren Lösungen mit Aether behandelt wurden. Freilich ist diese Methode eine ziemlich langwierige, da immer nur sehr geringe Mengen der neuen Säure von den wässrigen Flüssigkeiten aufgenommen werden.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender Krystallnadeln erhalten wird, zeigte je nach dem Verlauf der Reaction bei verschiedenen Versuchen einen von 195—215° C. schwankenden Schmelzpunkt. Sie repräsentirte in keinem der von uns untersuchten Fälle eine einheitliche Säure, sondern immer Gemenge von Phenylchinolindicarbonsäure mit mehr oder weniger anderen Säuren. Und das wird leicht verständlich sein, wenn man erwägt, dass bei der Oxydation des Phenylacridins auch in immer schwach sauer erhaltenen Lösungen doch an einzelnen Stellen, vorübergehend, während der Einwirkung des Kaliumpermanganats alkalische Reaction auftreten wird. — Dadurch wird die dort gebildete Phenylchinolindicarbonsäure aufgelöst, fällt der weiteren Oxydation durch das Permanganat anheim und liefert als secundäre Oxydationsproducte — wie das ja schon aus dem analogen Verhalten der Chinolincarbonsäuren abstrahirt werden kann — Carbonsäuren des Phenylpyridins. Daneben aber scheint ein Theil der Phenylchinolindicarbonsäure immer unter Abgabe von Kohlensäure

[1]) Diese Berichte XIII, 90.

in die entsprechende Monocarbonsäure überzugehen, so dass das direct erhaltene Product also ein Gemenge von Phenylchinolindicarbonsäure mit Phenylchinolinmonocarbonsäure und verschiedenen Carboxylderivaten des Phenylpyridins in wechselnden Verhältnissen ist. — Bei einem mit besonderer Vorsicht — d. h. unter recht langsamer Zugabe des Oxydationsmittels und unter stetiger Erhaltung der sauren Reaction in recht verdünnter, wässriger Lösung — ausgeführten Versuch wurde ein Präparat erhalten, welches von 200—215° C. schmolz und bei der Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für Phenylchinolindicarbonsäure $C_9H_4(C_6H_5)N(CO_2H)_2$
C	67.95	69.6 pCt.
H	4.32	3.76 »
N	5.55	4.78 »

Die Trennung des Säuregemenges gelingt leicht durch Darstellung der Barytsalze und deren fractionirte Krystallisation: Das Barytsalz der Phenylchinolindicarbonsäure ist am schwersten löslich, es fällt zuerst in feinen, farblosen Krystallnadeln aus, dann folgt das Barytsalz der Phenylchinolinmonocarbonsäure ebenfalls in Nadeln und aus der Mutterlauge von dieser Ausscheidung krystallisiren wenigstens noch 2 Barytsalze — offenbar von Phenylpyridincarbonsäuren — die wir bis jetzt jedoch noch nicht in reinem Zustand isoliren konnten.

Der phenylchinolindicarbonsaure Baryt krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in glänzenden, nicht verwitternden Nadeln, entsprechend der Formel:

$$Ba . C_{17}H_9NO_4 + 4H_2O.$$

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
H_2O	14.30	—	14.4 pCt.
Ba [1])	31.80	31.92	32.2 »

Der phenylchinolinmonocarbonsaure Baryt krystallisirt in leichter löslichen Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

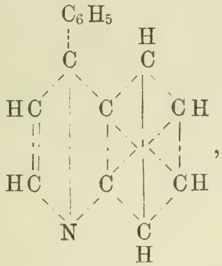
$$Ba . (C_{16}H_{10}NO_2)_2 + 6H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.9	14.6 pCt.
Ba [1])	21.7	21.6 »

Die genaueren Angaben über die beiden Säuren möchte ich noch verschieben, bis grössere Mengen derselben in Untersuchung gezogen

[1]) Für das wasserfreie Salz.

sind, aus denen vor Allem das Phenylchinolin, dem offenbar die folgende Structur zukommen wird:



darzustellen, versucht werden soll; das Gleiche gilt für die Phenylpyridincarbonsäuren, deren Darstellung in grösserem Maassstabe ebenfalls in Angriff genommen ist.

In ganz anderem Sinn verläuft die Oxydation der Halogenalkyladditionsproducte resp. der alkylirten Derivate des Phenylacridins: Es tritt dabei die vollständige Analogie des Acridins, des Phenylacridins u. s. w. mit dem Chinolin hervor, insofern bei diesen alkylirten Derivaten nicht mehr wie bei den am Pyridinstickstoff nichtalkylirten Basen ein Benzolkern, sondern der Pyridinkern selbst von der Oxydation in Angriff genommen wird.

Wir haben zunächst das Jodmethyladditionsproduct des Phenylacridins, das entschieden am leichtesten zu erhalten ist, für unsere Oxydationsversuche als Ausgangsmaterial benutzt. — Dasselbe wurde, da der Jodgehalt bei der Oxydation mit Permanganat störend wirkt, zunächst durch Zerreiben seiner wässrigen Lösung mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und die so erhaltene, verdünnte, wässrige Lösung direct mit übermangansaurem Kali oxydirt.

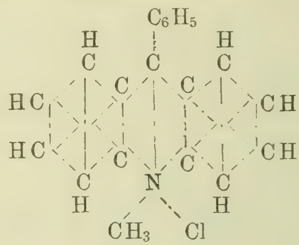
Die Oxydation geht sehr leicht schon in der Kälte vor sich, sie ist beendet, wenn die röthliche Farbe des zugesetzten Permanganats beim Schütteln nicht mehr verschwindet. Die vom Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Dadurch entsteht ein dicker, klumpiger, anfangs schmierig-weicher Niederschlag, der aber bald erhärtet. Durch Aether wird der von dieser Ausscheidung getrennten Lösung nichts entzogen, und ebensowenig entsteht durch Schütteln mit Aether ein Niederschlag: Eine Reaction, die sofort erkennen lässt, dass in diesem Fall eine ganz andere Art von Säure gebildet ist, als bei der Oxydation des Phenylacridins.

Das Oxydationsproduct wird am besten durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Salzsäure, sodann Auswaschen mit kaltem, absolutem Alkohol, in dem die Säure kaum löslich ist, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

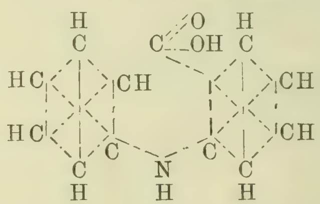
Die so erhaltene Säure bildet kleine, farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 222° C. (uncorr.), die, in Wasser so gut wie unlöslich, von Aether, Chloroform u. s. w. leicht aufgenommen werden. Sie charakterisirt sich sofort als eine Amidosäure, insofern sie auch von Säuren, namentlich Mineralsäuren, gelöst und diesen Lösungen durch Aether nicht entzogen wird. — Die Analysen führten zu folgenden Zahlen, welche mit der Berechnung für die Zusammensetzung einer Phenylamidobenzoësäure, $C_{13}H_{11}NO_2$, gut übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.40	73.25 pCt.
H	5.38	5.16 »
N	6.83	6.57 »

Nach der bis heute für das Phenylacridin resp. dessen Chlormethylverbindung angenommenen Formel:



wäre die erhaltene Säure als Phenylorthoamidobenzoësäure anzusprechen, bei der Oxydation entstanden durch Sprengung des Pyridinrings, wie es das folgende Schema ausdrückt:


;

dass die Methylgruppe sich in dem Oxydationsproduct nicht mehr vorfindet, dürfte seine einfache Erklärung in der Annahme finden, dass dieser Rest zu Formyl oxydirt und in dieser Form natürlich in der alkalischen Lösung unter Bildung von ameisensaurem Salz herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird.

Das phenylamidobenzoësaure Natron, durch Neutralisation der Säure mit Natroncarbonat dargestellt, krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Blättchen, welche der Formel

$$Na . C_{13}H_{10}NO_2 + 4H_2O$$

entsprechen und an der Luft nicht verwittern.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	23.02	22.81 pCt.

Das phenylamidobenzoësaure Baryum bildet in Wasser schwer lösliche, kleine, farblose Blättchen, die aus der ziemlich verdünnten, heissen Lösung beim Erkalten ausfallen; sie enthalten 5 Mol. Wasser, entsprechend der Formel:

$$Ba(C_{13}H_{10}NO_2)_2 + 5\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	13.53	13.41 pCt.
Ba[1])	23.42	23.71 »

Das Silbersalz fällt aus der Lösung eines neutralen Salzes auf Zusatz von Silbernitrat als in Wasser sehr schwer löslicher, weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Licht schnell braun bis schwarz färbt.

Da eine Phenylamidobenzoësäure bis jetzt nicht bekannt ist, so schien es uns von Interesse, die Synthese einer solchen zu versuchen. Der nächstliegende Gedanke dazu war wohl der, Amidobenzoësäure durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin zu phenyliren. In der That scheint mit der *m*-Amidobenzoësäure, die wir als die leichtest zugängliche zunächst einmal dem Versuche unterwarfen, die gewünschte Umsetzung leicht zu erfolgen, wenn man die berechneten Mengen der beiden Ingredientien in einem Kölbchen mehrere Stunden auf 220° C. im Oelbade, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, erhitzt. Durch Auskochen der erhaltenen Schmelze mit Natriumcarbonatlösung, Schütteln dieser Lösung mit Aether und Fällen der getrennten und filtrirten Natronlösung mit Salzsäure wurde eine, nach dem Reinigen bei 220° C. schmelzende Säure gewonnen, welche merkwürdiger Weise in allen Eigenschaften mit der aus Phenylacridinmethylchlorid erhaltenen Säure vollkommen übereinzustimmen scheint! doch sind unsere, durch die Ferien unterbrochenen Untersuchungen über diesen Gegenstand noch nicht so weit abgeschlossen, dass wir die Identität beider Säuren — deren Nachweis ja zu einer anderen Auffassung der Acridine führen müsste — schon jetzt behaupten möchten. Aus Orthoamidobenzoësäure, welche wir, nach dem so günstigen Verlauf der Reaction mit Metaamidobenzoësäure, sofort in gleicher Weise in Angriff nahmen, ist es uns bis jetzt nicht gelungen, das phenylirte Derivat darzustellen. Bei der Reaction mit dieser Säure bieten sich Schwierigkeiten, die, wie es scheint, von der leichteren Zersetzbarkeit derselben zu verharzten und schmierigen

[1]) Für das entwässerte Salz.

Producten bedingt sind — doch werden auch diese Untersuchungen fortgesetzt.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass es nicht gelingt, ein Additionsproduct des Phenylacridins mit Benzylchlorid darzustellen: Beide Körper wirken überhaupt erst auf einander ein, wenn die Reactionstemperatur auf 205—210° C. (im geschlossenen Rohr) gesteigert wird. Das Product ist salzsaures Phenylacridin neben schmierigen, nicht weiter definirbaren Massen. Allein dieses salzsaure Phenylacridin krystallisirte aus der wässrigen Lösung nicht in den langen, gelben von Bernthsen schon beschriebenen, wasserfreien Krystallen, wie man sie aus den Lösungen von Phenylacridin in Salzsäure erhält, sondern in dunkelrothen, octaëderförmigen Krystallen, welche 3 Mol. Wasser enthalten. Für die Formel:

$$C_{19}H_{13}N \,.\, HCl + 3\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	15.67	15.72 pCt.
Cl [1])	12.20	11.92 »

Genauere Untersuchungen haben ergeben, dass dem salzsauren Salz beide Formen zukommen: Das ganz neutrale Salz krystallisirt aus reinem Wasser mit 3 Mol. Wasser in den rothen octaëderähnlichen Formen; aus salzsäurehaltigem Wasser dagegen schiesst das gelbe, wasserfreie Salz in langen, säulenförmigen Nadeln an, wie wir sie auch aus dem mit Benzylchlorid erhaltenen Präparat sofort erhielten, als wir seiner wässrigen Lösung einige Tropfen Salzsäure zufügten. Krystallisirt man die gelben Formen wiederholt aus Wasser um, so lange bis die saure Reaction fast ganz verschwindet, [2]) dann gehen sie in die rothen, wasserhaltigen über.

Freiburg i/B., 11. October 1885.

---

[1]) Für das entwässerte Salz.

[2]) Ganz verschwindet die saure Reaction nicht, da immer spurenweise, auch beim möglichst schnellen Auflösen in möglichst wenigem kochenden Wasser, Dissociation erfolgt, die sich durch ein zartes, irisirendes Häutchen auf der Flüssigkeit zu erkennen giebt.

533. H. J. van't Hoff jr.: Beiträge zur Kenntniss der Aepfelsäuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. October.)

Inactive Aepfelsäure aus Monobrombernsteinsäure.

Anschliessend an meine erste Mittheilung über die Aepfelsäuren[1]) möchte ich hier berichten, dass die aus Monobrombernsteinsäure erhaltene inactive Aepfelsäure, neuerdings von Hrn. Anschütz studirt, auch von mir untersucht und ebenfalls identisch mit der Pasteur'schen inactiven Säure aus Asparaginsäure gefunden wurde.

Diese Beobachtung theile ich hier mit, weil die von mir benutzte Monobrombernsteinsäure aus Fumarsäure und Bromwasserstoff nach Fittig's Vorschrift[2]) dargestellt wurde und Hr. Anschütz möglicherweise seine inactive Säure aus Bernsteinsäure und Brom erhielt; in diesem Falle ist die Identität der von Hrn. Anschütz und mir erhaltenen inactiven Aepfelsäuren ein neuer Beweis für die Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Monobrombernsteinsäuren.

Bei der Analyse des sauren Ammoniumsalzes dieser inactiven Aepfelsäure forderten 0.184 g dieser Krystalle 3.61 ccm 0.2975 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 3.66 ccm verlangt werden.

Die Zusammenstellung der Winkel, verglichen mit derjenigen des Pasteur'schen Salzes, ergiebt folgende Uebereinstimmung:

	Pasteur	Kekulé
(110) $(1\bar{1}0)$	55° 21′	56° 7′
(011) $(0\bar{1}1)$	52° 40′	52° 57′
(011) (110)	60° 38′	61° 13′
(011) $(1\bar{1}0)$	85° 22′	85° 13′

Inactive Aepfelsäure aus Maleïnsäure.

Es ist mir jetzt auch gelungen, eine inactive Aepfelsäure aus Maleïnsäure, Natron und Wasser darzustellen, ganz auf dieselbe Weise, wie Loydl seine inactive Säure aus Furmarsäure, Natron und Wasser dargestellt hat.

Das saure Ammoniumsalz dieser inactiven Säure krystallisirt ganz ähnlich wie das vorige Salz und zwar monosymmetrisch.

Bei der Analyse dieses Salzes forderten 0.207 g 22.24 ccm 0.055 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 22.27 ccm verlangt werden.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2170.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 88.

Folgende Winkel wurden an diesen Krystallen gemessen und sind wieder mit den von Pasteur erhaltenen zusammengestellt:

		Pasteur	van't Hoff
(110)	$(1\bar{1}0)$	55° 21′	57° 14′
(011)	$(0\bar{1}1)$	52° 40′	53° 20′
(011)	(110)	60° 38′	61° 33′
(011)	$(1\bar{1}0)$	85° 22′	86° 50′

Beide Winkelmessungen stimmen also genügend überein.

Obgleich ich hier, wie Hr. Anschütz, für die bessere Uebersicht die Supplementwinkel gebe, kommt es mir vor, dass in diesem Falle der Winkel (011) $(1\bar{1}0)$ auch das Supplement der hier aufgegebenen Zahlen sein muss, also:

		Pasteur	Kekulé	van't Hoff
(011)	$(1\bar{1}0)$	94° 38′	94° 47′	93° 10′

Für die Winkel selbst nämlich fand ich folgende Zahlen:

		Pasteur	Kekulé	van't Hoff
(110)	$(1\bar{1}0)$	124° 39′	123° 55′	122° 46′
(011)	$(0\bar{1}1)$	127° 20′	127° 3′	126° 40′
(011)	(110)	119° 22′	118° 47′	118° 27′
(011)	$(1\bar{1}0)$	85° 22′	85° 13′	86° 50′

Rotterdam, 3. October 1885. Zuckerlaboratorium.

534. Julius Lang: Ueber das Gleichgewicht nach Einwirkung einerseits von Salzsäure auf Antimontrisulfid und andererseits von Schwefelwasserstoff auf salzsaure Antimontrichloridlösung.

(Eingegangen am 16. October.)

Die Einwirkung von Salzsäure auf Antimontrisulfid hat Berthelot[1]) untersucht und behauptet, dass dieselbe bei einer Säure von der ungefähren Zusammensetzung HCl, 6 H_2O (25.26 pCt. Chlorwasserstoff) bei gewöhnlicher Temperatur beginne, und dass Antimonsulfid sich wieder rückbilde, sobald die Säure durch Hinzufügen von Wasser unter diese Concentration gebracht werde. Der

[1]) Compt. rend. 1878, 87, 330.

Grund der Zersetzung sei das Vorhandensein von wasserfreier Säure neben dem von ihm angenommenen beständigen Hydrat.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Naumann versuchte ich eine eingehendere experimentelle Feststellung der einschlägigen Verhältnisse. Schon bei vorläufigen Versuchen fand ich indessen, dass eine weit verdünntere Säure das Sulfid schon in der Kälte zersetzt, und dass beim Kochen die allerverdünnteste Säure und sogar reines Wasser in gleicher Weise wirkt.

Die letzterwähnte Zersetzung des Antimonsulfids durch Wasser, auf welche ich nicht mehr zurückkommen werde, wurde in Platingefässen vorgenommen. Zwar haben schon Ph. de Clermont und J. Frommel[1]) Angaben über die Zersetzung des Antimonsulfids durch Wasser gemacht· Nachdem ich aber beobachtet hatte, dass bei der Behandlung von Antimonsulfid mit siedendem Wasser eine beträchtliche Menge desselben als Sulfosalz in Lösung geht, weil eine alkalisch reagirende Natriumverbindung dem Glase entzogen wird, so glaubte ich diese Angaben nochmals näher prüfen zu müssen unter Ausschluss der durch das Verhalten des Glases bedingten Fehler. Die Behandlung des Sulfids mit siedendem Wasser in Platingefässen stellte die Umsetzung des Antimonsulfids mit siedendem Wasser in Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff ausser allen Zweifel. Man konnte nun vermuthen, die Zersetzung erreiche eine Grenze, wenn das Wasser mit dem einen Produkte der Umsetzung, mit Antimonoxyd gesättigt sei. In dieser Richtung angestellte Versuche zeigten jedoch, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die Zersetzung so lange andauert, als überhaupt noch Wasser vorhanden ist. Die Zersetzung des natürlich vorkommenden Antimonglanzes durch heisses Wasser geht eben so leicht vor sich. Dieser Umstand legt die Vermuthung nahe, der in manchen Quellen auftretende Schwefelwasserstoff möge zum Theil der durch heisses Wasser bewirkten Zersetzung von Metallsulfiden seine Anwesenheit verdanken. Der Umstand, dass Ph. de Clermont und J. Frommel[1]) diese Zersetzung auch für Schwefeleisen, Schwefelkobalt u. s. w. nachgewiesen haben, und die allgemeine Verbreitung dieser Metallsulfide verleiht dieser Vermuthung eine nicht allzu schwache Stütze.

Um das Verhalten der Salzsäure zu Antimonsulfid eingehender zu erforschen, wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Wege eingeschlagen, welche vorgezeichnet wurden durch die von mir beobachtete Thatsache, dass bekanntermaassen Salzsäure zwar zersetzend auf das Antimonsulfid wirkt, letzteres aber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zurückgebildet wird. Die ferner bekannte Thatsache, dass das Hinzufügen von Wasser ebenfalls

---

[1]) Compt. rend. 1878, 87, 330.

eine Ausfällung von Sulfid bewirkt, zeugt von der Rolle, welche auch die Concentration der Salzsäure spielt. Die Verschiedenheit der beiden nebeneinander eingeschlagenen Untersuchungsverfahren bestand darin, dass einerseits die Einwirkung der Salzsäure von verschiedenen Concentrationen auf Antimonsulfid und andererseits das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen in Salzsäure gelöstes Antimonchlorid untersucht wurde. Nach beiden Verfahren glaubte ich zu dem gleichen Endresultate gelangen und besonders nach dem letzteren möglichst rasch und vollständig die Grenze der Zersetzbarkeit dadurch erreichen zu können, dass ich soviel Antimonchlorid in der Salzsäure auflöste, bis beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimonsulfid ausgefällt wurde. Beide Wege führten nun nicht zu dem nämlichen Endzustande. Aber gerade hierdurch wurde der richtige Einblick in die wirklich bestehenden Abhängigkeitsverhältnisse gewonnen.

Für die erste Versuchsreihe wurde zunächst das erforderliche Antimonsulfid dargestellt durch Auflösen von ausgeschmolzenem, arsenfreiem Antimonglanz in Kalilauge und Ausfällen des Sulfids mittelst Schwefelsäure. Durch längeres Behandeln mit Weinsäure wurde beigemengtes Antimonoxyd entzogen. Hiernach wurde eine grosse Anzahl von Fläschchen bis zur Hälfte mit Salzsäuren von verschiedener bekannter Concentration gefüllt und eine überschüssige Menge Antimonsulfid hinzugefügt. In gleicher Weise wurde auch ausgeschmolzener Antimonglanz behandelt, der dieselben Resultate, wenn auch nach beträchtlich längerer Einwirkungsdauer lieferte. Diese Fläschchen waren mit einem durchbohrten Kork geschlossen, und ein eingefügtes U-Rohr führte mit seinem längeren Schenkel in ein zweites Fläschchen mit Säure derselben Concentration. Hierdurch wurde dem sich entwickelnden Schwefelwasserstoff der Durchgang durch die Flüssigkeit gestattet, dagegen der Luft das Eindringen in die erste Flasche verwehrt. Dieses System von Fläschchen wurde an einem Orte von möglichst gleichmässiger Temperatur (15 bis 18^0) aufbewahrt und die zersetzende Einwirkung der Salzsäure durch täglich mehrmaliges Aufschütteln des Antimonsulfids beschleunigt. Es entwich Schwefelwasserstoff, und das braungelbe Sulfid wurde dunkelbraun und schwarz, indem es krystallisirte und zwar um so eher, je concentrirter die Säure war. Die folgende Tabelle giebt für verschiedene Concentration der Salzsäure die Zeitdauer bis zur vollendeten Krystallisation des Antimonsulfids:

Procentigkeit der Salzsäure	23—20	19	18	17	16	15	14	13	...	...	1 pCt.
Tage der Dauer	8	10	13	17	21	26	33	40	...	...	150

Je geringer die Concentration der Säure war, je langsamer also die Einwirkung statthatte, desto mehr war das Antimonsulfid aufgequollen (bei einer 8-procentigen Säure bis zum zehnfachen Volum des ursprünglich eingebrachten) und desto grösser waren die bis zu 0,02 mm langen, spiessigen, mit schiefen Endflächen versehenen Krystalle, die ein zusammenhaftendes, lockeres Netzwerk bildeten.

Als nach viermonatlicher Einwirkung keine Zersetzung des Sulfids mehr wahrgenommen werden konnte, wurde der Inhalt der Fläschchen untersucht und zwar wurde bestimmt: die Menge des gebildeten Antimonchlorids, die Menge der freien Salzsäure, die Menge des gelösten und diejenige des gasförmigen Schwefelwasserstoffs, welcher in einem bestimmten Raumtheil des über der Flüssigkeit lastenden Gases enthalten war. Diese letzte Bestimmung erschien unumgänglich, nachdem ich durch Vorversuche zu der Ueberzeugung gelangt war, der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs spiele eine bedeutende Rolle in der Herstellung des Gleichgewichtszustandes der Flüssigkeit. Diese Ermittelungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Es handelte sich darum, ein gemessenes Volum des Gases herauszunehmen ohne Aenderung des Partialdrucks, weil eine solche eine Vermehrung oder Verminderung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit zur Folge gehabt hätte. Zu diesem Zwecke wurde eine Bürette am unteren Ende mit einem dünnen Glasröhrchen verbunden, das durch einen Gummistopfen führte und unterhalb desselben durch eine gasdichte Gummiblase geschlossen war. Eine zweite Durchbohrung des Stopfens umschloss den einen Schenkel einer U-förmig gebogenen Capillarröhre, und in einer dritten fand ein kleiner Heber Platz, der an seinem äusseren Ende durch Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen war. Durch den nach unten führenden anderen Schenkel der Capillarröhre sollte das zu untersuchende Gas weitergeleitet werden. An ihn konnte ein cylinderförmiges, eine titrirte Jodlösung enthaltendes Glasgefäss mit ausgezogener Spitze angeschlossen werden, welches wiederum durch einen Schlauch mit einem zweiten Gefässe verbunden war. Das letztere hatte den Zweck, beim Eintritt des Gases das Niveau der Flüssigkeitssäule in beiden Absorptionsapparaten in gleicher Höhe zu halten, damit der Gasdruck nicht vermehrt werde. Zur Ausführung des Versuchs wurde der Kork des Fläschchens entfernt und die Gummiblase in dasselbe eingelassen. Dass dabei eine bestimmte Menge des Gases verdrängt wurde, änderte an der quantitativen Zusammensetzung desselben nichts. Nachdem nun das Capillarrohr mit dem Absorptionsapparate verbunden war, wurde eine gemessene Menge Wasser aus der Bürette in die Blase einfliessen gelassen. Das gleiche Volum an Gas wurde durch die Aufquellung der

Gummiblase in den Absorptionscylinder gedrängt und konnte, nachdem dieser durch einen Quetschhahn oben abgeschlossen worden, von der Jodlösung aufgenommen und durch Zurücktitriren derselben bestimmt werden. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit wurde durch weitere Anfüllung der Blase mit Wasser die Flüssigkeit durch den Heber ausgetrieben und in ein mit einer verdünnten Lösung von Antimonchlorid oder Wasser zum Theil angefülltes und gewogenes Kölbchen geleitet, und zwar auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Der vorhandene Schwefelwasserstoff wurde dadurch sofort gefällt bis auf diejenige Menge, die bei dieser Verdünnung noch gelöst zu bleiben vermochte. Nach dem Wägen des Kölbchens wurde der Schwefelwasserstoff durch Einfliessenlassen von Salzsäure und längeres Kochen ohne den geringsten Verlust in eine Jodlösung geleitet und dort bestimmt. Das Antimon wurde nach Bunsen's[1]) Methode als Pentasulfid, der Gesammtchlorgehalt als Chlorsilber bestimmt und auf Chlorwasserstoff berechnet. Das als Antimonchlorid vorhandene Chlor wurde ebenfalls auf Chlorwasserstoff berechnet, und dieser von dem ersteren in Abrechnung gebracht.

Die Procentigkeit der Salzsäure ist bezogen auf die Flüssigkeit abzüglich des Antimonchlorids und des Schwefelwasserstoffs.

In folgender Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt:

I. Einwirkung von Salzsäure auf Antimonsulfid.

In absteigender Richtung entstandene Endconcentration der unwirksam bleibenden Salzsäure	100 g der Lösung enthalten			100 ccm Gas enthalten
	Antimonchlorid	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	Schwefelwasserstoff
21.44 pCt.	0.308 g	21.372 g	0.023 g	0.014 g
20.5 »	0.250 »	20.460 »	0.014 »	0.009 »
19.5 »	0.183 »	19.420 »	0.009 »	0.005 »
18.4 »	0.122 »	18.36 »	0.005 »	0.002 »
17.4 »	0.074 »	17.41 »	0.002 »	Spur
16.4 »	0.031 »	16.39 »	Spur	»
15.5 »	0.012 »	15.49 »	»	»
14.5 »	0.005 »	14.5 »	»	»
1.0 »	Spur	1.0 »	»	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 317.

Der näheren Erörterung dieser Verhältnisse sei vorausgeschickt die Mittheilung der auf dem zweiten eingeschlagenen Wege erlangten Ergebnisse, da erst durch diese das richtige Verständniss der ersten Versuchsreihe vermittelt und ein klares Bild der Sachlage geschaffen wird.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde in Salzsäuren von verschiedener Concentration überschüssiges Antimonchlorid aufgelöst und bei verschiedenen, aber während der Dauer des Versuches constant gehaltenen Temperaturen Schwefelwasserstoff drei bis vier Stunden lang durchgeleitet, um die nach Ausfällung von Sulfid noch Antimonchlorid haltende Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig zu sättigen. Diese Sättigung wurde in einem Kölbchen vorgenommen, dessen Einrichtung Bunsen[1]) zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten von Schwefelwasserstoff in Alkohol angiebt. Während der Versuche bei höheren Temperaturen ruhte das Kölbchen in einem Wasserbade, und nachdem die Temperatur innerhalb der Flüssigkeit constant geworden war, wurde durch ein im Wasserbade liegendes schlangenförmig gewundenes Rohr der dadurch auf die gleiche Temperatur erhitzte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die letztere Maassregel musste getroffen werden, weil durch Schwefelwasserstoff von niedrigerer Temperatur bedeutend mehr Antimonsulfid niedergeschlagen worden und dann die Wiederlösung des Sulfids bis zur Herstellung des Gleichgewichts sehr langsam vor sich gegangen wäre. Die quantitative Zusammensetzung der Lösung wurde ermittelt, wenn nach Unterbrechung des Schwefelwasserstoffstromes das gebildete Antimonsulfid sich zu Boden gesetzt hatte, und die Lösung klar durch den Heber abgezogen werden konnte. Bei allen Bestimmungen war also der Druck des über der Flüssigkeit lastenden Schwefelwasserstoffs gleich dem herrschenden Luftdruck und die Flüssigkeit diesem Drucke entsprechend gesättigt. Alle Bestimmungen sowie die Berechnung der Endconcentration der Salzsäure wurden wie für Tabelle I ausgeführt. Die Versuche waren bei vier wesentlich verschiedenen Temperaturen, die der ersten Gruppe bei der herrschenden Lufttemperatur angestellt worden. In den Gruppen sind die Versuchsergebnisse nach steigender Endconcentration der Salzsäure geordnet:

[1]) Gasometrische Methoden. 1. Aufl. S. 170.

II. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salzsaure Antimonchloridlösung.

100 g Flüssigkeit enthalten bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff bei t⁰				In aufsteigender Richtung entstandene Endconcentration der unwirksam bleibenden Salzsäure
t⁰	Antimonchlorid	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	
20⁰	0.004 g	18.362 g	0.250 g	18.4 pCt.
24⁰	0.047 »	20.458 »	—	20.5 »
20⁰	0.609 »	22.046 »	—	22.2 »
20⁰	1.230 »	22.660 »	—	23.0 »
20⁰	1.940 »	22.905 »	—	23.4 »
23⁰	3.220 »	23.203 »	—	24.0 »
16⁰	6.990 »	23.764 »	0.323 »	25.6 »
14⁰	32.956 »	19.876 »	0.243 »	29.7 »
11.5⁰	42.286 »	17.280 »	0.317 »	30.1 »
53⁰	0.006 »	16.870 »	—	16.9 »
53⁰	0.278 »	19.077 »	0.115 »	19.2 »
53⁰	3.350 »	20.480 »	0.120 »	21.2 »
53⁰	11.276 »	20.760 »	—	23.4 »
53⁰	21.550 »	19.088 »	—	24.4 »
68⁰	0.163 »	16.062 »	—	16.1 »
97⁰	Spur	8.850 »	—	8.86 »
97⁰	0.102 g	9.031 »	0.017 »	9.04 »
97⁰	4.602 »	10.890 »	0.019 »	11.42 »
97⁰	8.220 »	11.151 »	—	12.2 »

Die in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zeigen zunächst, dass eine jede Säure Antimonsulfid zu zersetzen vermag, dass diese Zersetzung aber eine Grenze erreicht. Der weiter beobachtete Umstand, dass durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in irgend eine dieser Lösungen vorher zersetztes Antimonsulfid wieder zurückgebildet und niedergeschlagen wird, deutet nun darauf hin, dass die Entwickelung und Anreicherung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit den jeweiligen Grenzzustand bedingt. Ferner ist ersichtlich, dass eine concentrirtere Säure mehr Antimonchlorid

neben einer grösseren Menge von Schwefelwasserstoff in Lösung zu halten vermag als eine verdünntere. Ebenso ergeben die Bestimmungen bei zunehmender Concentration der Säure eine Erhöhung des Partialdrucks des Schwefelwasserstoffs.

Aus den in Tabelle II niedergelegten Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe geht hervor, dass für jede Temperatur und Concentration der Salzsäure, wenn diese mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, eine bestimmte Menge Antimonchlorid in Lösung gehalten werden kann, ohne von dem Schwefelwasserstoff ausgefällt zu werden, und dass diese Menge des gelöst bleibenden Antimonchlorids wächst mit der Temperatur und mit der Concentration der Salzsäure. Die Fähigkeit der Salzsäure, neben dem unter dem Druck von 1 Atm. absorbirten Schwefelwasserstoff auch noch Antimonchlorid in Lösung zu halten, oder, was damit identisch ist, die zersetzende Einwirkung der Salzsäure auf Antimonsulfid beginnt bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff unter dem Druck von 1 Atm. für 17° bei einem Gehalt von etwa 18.4 pCt., für 50° von etwa 16.9 pCt. und für 97° von etwa 8.86 pCt. Chlorwasserstoff.

Betrachtet man nun mit den gewonnenen Erfahrungen das Verhalten der Salzsäure gegen Antimonsulfid, so ergiebt sich für jede Temperatur und Concentration der Salzsäure ein Gleichgewichtszustand der Lösung, in welcher Salzsäure und Schwefelwasserstoff sich entgegenstehen. Wirkt die Salzsäure ein, so bildet sich Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff. Hierdurch erniedrigt sich die Concentration der Salzsäure, in welcher zugleich Antimonchlorid aufgelöst wird. Aus der Tabelle II erhellt nun, dass z. B. bei 11.5° eine 30procentige Salzsäure bei einem Schwefelwasserstoffdruck von 1 Atm. kein Antimonsulfid zu zersetzen vermag, sobald in 100 g Flüssigkeit 42 g Antimonchlorid gelöst sind, dass aber die Zersetzlichkeit des Sulfids bei demselben Schwefelwasserstoffdruck und 20° schon mit einer 18.4procentigen Säure beginnt. Die chemische Reactionsfähigkeit der Salzsäure gegenüber dem Antimonsulfid nimmt also ab, sobald sich Antimonchlorid in Lösung befindet. Die Zersetzung des Sulfids erreicht dann früher eine Grenze, welche bedingt ist einerseits durch den vermehrten Schwefelwasserstoffgehalt und andererseits durch den vermehrten Antimonchloridgehalt und damit gleichzeitig verminderten Chlorwasserstoffgehalt der Lösung. Die Menge des in der Raumeinheit gelösten Schwefelwasserstoffs ist bei gleicher Temperatur abhängig von dem Partialdruck des Gases. Aus diesem Grunde muss bei gleicher Menge und Concentration der Säure mit überschüssigem Antimonsulfid in einem kleineren Gefässe von oben beschriebener Einrichtung ein anderer Gleichgewichtszustand sich

herausstellen, als in einem grösseren, weil im ersteren Falle die Concentration der Schwefelwasserstofflösung rascher zunimmt.

Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von überschüssigem Antimonchlorid, so wird so lange Sulfid gebildet, bis dadurch die Ursache der Sulfidbildung sowohl durch die Vermehrung des freien Chlorwasserstoffs als auch durch die Verringerung des Antimonchlorids allmählich geschwunden ist, worauf dann der Gleichgewichtszustand sich erhält, insofern der Druck des Schwefelwasserstoffs beziehungsweise der Gehalt der Lösung an demselben nicht geändert wird.

Um die volle Bestätigung zu erlangen, dass die Zersetzbarkeit des Antimonsulfids durch Salzsäure von dem Schwefelwasserstoffdruck abhänge, wurde das Schwefelwasserstoffgas unter höherem Drucke zur Einwirkung gebracht. Ein kleines, starkwandiges, birnförmiges Glasgefäss war mit einer bei gewöhnlichem Luftdruck mit Schwefelwasserstoff gesättigten, im Gleichgewichtszustande befindlichen klaren Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure gefüllt und mit ihm der kürzere Schenkel eines spitzwinkelig gebogenen, ebenfalls vollständig mit Schwefelwasserstoff angefüllten Glasrohres gasdicht durch einen stark umschnürten Gummischlauch verbunden. An das nach unten gerichtete Ende des längeren Schenkels war ein langes Steigrohr angeschlossen, durch dessen Füllung mit Quecksilber der Schwefelwasserstoffdruck bis auf drei Atmosphären verstärkt werden konnte. In dem Augenblicke, wo beim Eingiessen des Quecksilbers der Druck wuchs, wurde in der klaren Lösung granatrothes Schwefelantimon niedergeschlagen. Der Schwefelwasserstoff drang nun durch seinen stärkeren Druck in grösserer Menge in die Flüssigkeit ein und überbot dadurch den vorherigen Widerstand der Salzsäure. Durch öfteres starkes Schütteln des Gefässes hatte nach einiger Zeit die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ihr Ende erreicht, das Sulfid war zu Boden gesunken, und es hatte sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit herausgebildet, über welcher Schwefelwasserstoff unter höherem als Luftdruck lastete. Mit der Bildung von Sulfid ging eine Anreicherung von Chlorwasserstoff und Abnahme an Chlorid Hand in Hand, bis der nun concentrirteren Lösung des Schwefelwasserstoffs das Gleichgewicht gehalten werden konnte.

Während der Ausführung der Versuche wurde wiederholt beobachtet, dass unter gewissen Umständen das ausgefällte Antimonsulfid eine granatrothe Farbe besitzt, die beim Trocknen in Violettroth übergeht. Unter dem Mikroskop stellt sich dieses Sulfid als ein Aggregat von durchsichtigen rothen Kugeln dar mit dem zehn- bis fünfzehnfachen Durchmesser der Körnchen des orangerothen Körpers. Die Ausscheidung des granatrothen Schwefelantimons erfolgt sowohl bei niedriger wie auch bei hoher Temperatur, wenn bei

Anwendung concentrirterer Salzsäure die Fällung des überschüssigen Antimonchlorids ihrem Ende zugeht, d. h. bei Annäherung an die Gleichgewichtsgrenze, also unter Umständen, unter welchen das Sulfid nur in geringer Menge langsam ausgeschieden wird. Dementsprechend zeigt das ausfallende Sulfid dieselbe granatrothe Farbe, wenn der bei höherer Temperatur eingetretene Gleichgewichtszustand durch allmähliges Erkalten gestört wird, oder wenn Schwefelwasserstoff unter grösserem Druck auf eine vorher im Gleichgewichtszustande befindliche Flüssigkeit allmählich einwirkt.

Schliesslich seien die Hauptergebnisse der vorbeschriebenen Untersuchung in einigen Sätzen zusammengefasst:

1. Antimonsulfid wird durch Salzsäure einer jeden Concentration zersetzt und bei hoher Temperatur selbst durch eine nullprocentige, d. h. auch durch reines Wasser.

2. Die Zersetzung schreitet bei überschüssigem Antimonsulfid vor bis zur Herabminderung des Gehalts an freiem Chlorwasserstoff zu einer gewissen Grenze, welche ihrerseits bedingt ist durch den Gehalt der entstehenden Lösung an Schwefelwasserstoff, d. h. durch den Partialdruck des über der Flüssigkeit angesammelten Schwefelwasserstoffs, und zwar der Art, dass bei eingetretenem Gleichgewichtszustand einem grösseren Gehalt der Flüssigkeit an gebildetem Schwefelwasserstoff auch ein grösserer Gehalt an wirkungslos bleibendem Chlorwasserstoff entspricht.

3. Demgemäss tritt bei unter irgend welchen Verhältnissen zu Stande gekommenem beliebigem Gleichgewichtszustand die rückläufige Umsetzung von Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff in Antimonsulfid und Chlorwasserstoff ein, wenn durch Erhöhung des auf die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausgeübten Drucks die Menge des freien Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit wächst. Diese rückläufige Umsetzung geht unter Ausscheidung von Antimonsulfid und Vermehrung der Concentration der Chlorwasserstofflösung bis zu einem neuen Gleichgewichtszustand, der wiederum durch den schliesslichen Gehalt der Flüssigkeit an freiem Schwefelwasserstoff in unter 2. erörterter Weise bedingt ist.

4. Wird Schwefelwasserstoff entfernt und somit das Gleichgewicht gestört, so findet von neuem Zersetzung des Antimonsulfids statt bis zum Eintritt eines neuen Gleichgewichtszustandes. Bei andauernder Entfernung des sich bildenden Schwefelwasserstoffs, d. h. bei steter Gleichgewichtsstörung vollendet sich die Zersetzung durch Salzsäure einer jeden Concentration. Der äusserste Grenzfall stellt sich in der beobachteten Thatsache dar, dass Antimonsulfid durch reines Wasser, d. h. durch nullprocentige Salzsäure völlig zersetzt wird bei stetem Austreiben des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen.

5. Mit steigender Temperatur wächst bei gleichem Partialdruck des Schwefelwasserstoffs und gleicher Concentration der Salzsäure die Menge des dem Schwefelwasserstoff widerstehenden Antimonchlorids und beginnt ferner die Zersetzbarkeit des Antimonsulfids mit Säuren von abnehmender Concentration.

6. Findet die Rückbildung von Antimonsulfid unter sonst beliebigen Umständen bei starker Annäherung an einen den geänderten Bedingungen entsprechenden Gleichgewichtszustand statt, so scheidet sich dasselbe granatroth gefärbt aus.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, 14. Octbr. 1885.

---

535. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber das Verhalten von Kohlendioxyd zu Wasserstoff bei hoher Temperatur.

[Zweite[1]) Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 16. October.)

Zur Beantwortung der zweiten a. a. O. aufgeworfenen Frage: Wird Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd reducirt, und bei welcher niedrigsten Temperatur? wurde bei dem ersten Versuch ein in einem Gasometer im Volumverhältniss von 1 : 3 hergestelltes Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff nach dem Trocknen durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes erhitztes Glasrohr geleitet. Von den austretenden Gasen wurde das Kohlendioxyd durch Aetzkalk und Natronlauge vollkommen absorbiren gelassen und der weitergehende brennbare Theil nach unmittelbarem Auffangen über Quecksilber einer Absorptionsanalyse unterworfen. Es stellte sich das gänzliche Fehlen von Kohlenoxyd heraus. Die Versuchstemperatur war in früher (a. a. O., S. 1648) beschriebener Weise als oberhalb des Schmelzpunkts des Bleichlorids (501^0) und unterhalb des Schmelzpunkts des Lithiumchlorids (602^0) liegend gefunden worden.

Bei einem in gleicher Weise ausgeführten zweiten Versuche lag die Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Lithiumchlorids (602^0) und demjenigen des Kaliumjodids (634^0). Nach Absorption

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1647—1657.

des Kohlendioxyds blieb nur reiner Wasserstoff, wie eine Verpuffungsanalyse lehrte, bei welcher die Contraction dem ausschliesslichen Vorhandensein von Wasserstoff entsprach, und nach welcher die Abwesenheit von Kohlendioxyd bei Anwendung von Absorptionsmitteln sich erwies, und somit auch die ursprüngliche Nichtbildung von Kohlenoxyd.

Nachdem durch diese Versuche bei Temperaturen bis gegen 620° hinauf der Eintritt einer Reductionswirkung des Wasserstoffs auf Kohlendioxyd verneint worden war, wurden bei höherer Temperatur in etwas abgeänderter Weise noch zwei Versuche angestellt unter Zuhilfenahme eines Fletcherofens und Anwendung eines Porcellanrohres.

Bei dem dritten Versuche wurde das in einem geräumigen Glasgasometer enthaltene Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff zur völligen Trocknung durch zwei Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure und ein grosses U-Rohr mit Chlorcalcium hindurchgeführt und hierauf durch ein Quecksilbergasometer. An dieses schloss sich eine 58 cm lange und 8 mm weite Porzellanröhre an, die auf eine Strecke von 48 cm im Fletcherofen erhitzt wurde und nur Röhrchen mit Salzen und Silberdraht zur Temperaturmessung enthielt. Auf das Porzellanrohr folgte ein zur Hälfte mit Quecksilber gefüllter kleiner Cylinder, durch dessen dreifach durchbohrten Kork drei rechtwinkelig gebogene Rohre bis zum Quecksilberspiegel herabgingen. Von diesen stand das erste mit dem Porzellanrohr, das zweite mit einem kleinen Quecksilbergasometer zur Auffangung der Gase in Verbindung und das dritte konnte nach aussen beliebig geöffnet und auch mit Sammelgefässen in Verbindung gesetzt werden. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte einerseits der Apparat durch geeignetes Einsenken der Röhren in das Quecksilber auf seine Dichtung geprüft und andererseits der Druck innerhalb desselben geregelt und den Gasen durch Hochziehen des dritten Rohres freier Austritt gewährt werden, bis der zu analysirende Antheil in dem erwähnten kleinen Gasometer aufgefangen wurde.

Während des ersten halbstündigen Erhitzens des Apparates wurden zwei Gasproben vor Eintritt in das Porzellanrohr abgesaugt, die bei der Untersuchung in einer Hempel'schen Bürette einen Kohlendioxydgehalt von 34.8 Proc. aufwiesen. Dann wurde das dem Porzellanrohr entströmende Gas zur Analyse aufgefangen, und zwar 120 cbcm in 12 Minuten. Nach Absorption des Kohlendioxyds wurde durch eine eigens hergestellte Kupferchlorürkugel das Gasvolum nicht verringert. Es hatte sich also kein Kohlenoxyd gebildet, und zwar bei einer Versuchstemperatur, welche zwischen dem Schmelzpunkte des Natriumsulfats (861°) und demjenigen des Silbers (954°) lag.

Für einen in gleicher Weise ausgeführten vierten Versuch wurde chemisch reiner Wasserstoff angewandt, welcher aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner Schwefelsäure dargestellt und bei

der Prüfung durch Verpuffung mit Sauerstoff chemisch rein befunden worden war. In dem Porzellanrohr befanden sich ein es der ganzen Länge nach durchziehender Silberdraht und in gleichen Abständen vier Platinkapseln mit Natriumsulfat, welches letztere nach Beendigung des Versuches in allen vier Hülsen geschmolzen, während der Silberdraht unverändert geblieben war. Nachdem die Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff 40 Minuten lang durch den Apparat geführt worden war, dessen Porzellanrohr also wiederum eine Temperatur zwischen 861⁰ (+ Na_2SO_4) und 954⁰ (—Ag) besass, wurden zur Analyse während weiterer 11 Minuten 120 ccm Gas über Quecksilber aufgesammelt. Nach der Absorption des Kohlendioxyds ergab die Verpuffung mit einem gemessenen überschüssigen Sauerstoffvolum nur die Bildung von Wasser und kein Kohlendioxyd, welches bei Anwesenheit von Kohlenoxyd hätte entstehen müssen. Zudem bestätigte die weitere Verpuffung des Sauerstoffrestes durch zugelassenen überschüssigen Wasserstoff durch die gemessenen jeweiligen Volumänderungen, dass sämmtlicher Sauerstoff zur Bildung von Wasser verwendet worden war. Es konnte also auch bei diesem Versuch keine Bildung von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Die vorbeschriebenen Versuche lehren, dass Temperaturen bis zu etwa 900⁰ nicht ausreichen zur Bewerkstelligung irgendwelcher Reduction des Kohlendioxyds durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd.

Dem beobachteten gänzlich indifferenten Verhalten des Kohlendioxyds gegen Wasserstoff bei Temperaturen bis ungefähr 900⁰ steht zur Seite die grössere Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd gegenüber derjenigen des Wasserstoffs zu gasförmigem Wasser und die gleichzeitige Abwesenheit einer die Umsetzung begünstigenden Dissociation. Es ist nämlich:

$$CO + O = CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 68\,370 \text{ Cal.},$$
$$H_2 + O = H_2O \text{ (Gas)} \quad . \quad . \quad . \quad + 57\,650 \text{ Cal.},$$

folglich wäre

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \text{ (Gas)} \; . \; . \; . \; + 57\,650 - 68\,370 = -10\,720 \text{ Cal.},$$

d. h. für die Reduction eines Moleküls Kohlendioxyd durch ein Molekül Wasserstoff zu Kohlenoxyd und gasförmigem Wasser würden 10 720 Wärmeeinheiten verbraucht werden. Dazu kommt noch, dass das Kohlendioxyd für sich gegen Hitze äusserst beständig ist. Selbst bei 1700⁰ zeigte das Kohlendioxyd noch die normale Dichte[1]), während dasselbe beim Durchleiten durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Porzellanrohr auch erst bei 1300⁰ merklich dissociirt wird zu Kohlen-

[1]) Carl Langer und Victor Meyer, Pyrochemische Untersuchungen 1885, S. 64.

oxyd und Sauerstoff.[1]) Dagegen würde das etwaige Umsetzungsproduct Wasser durch Hitze leichter[2]) wieder zerfallen in Wasserstoff und Sauerstoff, welch letzterer sich mit dem Kohlenoxyd verbinden und somit das ursprüngliche Kohlendioxyd zurückbilden würde. Diese drei Umstände wirken wohl zusammen zur Verhinderung des Auftretens von Kohlenoxyd beim ausgeführten Erhitzen eines Gemenges von Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Im Gegensatz zu der bei Temperaturen bis zu 900° unter den vorbeschriebenen Verhältnissen von uns erwiesenen gänzlichen Nichteinwirkung des Wasserstoffs auf Kohlendioxyd steht das neuerdings von M. Traube[3]) unter dem Einfluss des elektrischen Funkens beobachtete Verhalten einer Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff, welche bei fortdauerndem Durchschlagen des Funkens unter entsprechender Volumverminderung Kohlenoxyd und Wasser lieferte. Dieser Gegensatz wäre insofern ein durchgreifender, als umgekehrt Traube bei mehrstündiger Einwirkung von Inductionsfunken auf feuchtes Kohlenoxyd keine Volumänderung und keine auch nur spurweise Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff beobachten konnte und die Zersetzung des Wassers durch Kohlenoxyd bei hoher Temperatur in Abrede stellt, während wir in unserer nächsten Mittheilung zeigen werden, dass schon bei der Temperatur eines gewöhnlichen Verbrennungsofens Kohlenoxyd durch Wasser zu mehreren Procenten in Kohlendioxyd umgewandelt wird und mit steigender Temperatur in zunehmendem Maasse.

Giessen, 13. October 1885.

---

[1]) H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 1863, 56, 730; bestätigt durch C. Langer und V. Meyer, a. a. O.

[2]) H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 1863, 56, 197: bestätigt durch C. Langer und V. Meyer, a. a. O. S. 68.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1891.

536. M. Ilinski und G. v. Knorre: Ueber eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Aluminium.

(Eingegangen am 16. October.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Trennung von Kobalt und Nickel mittelst Nitroso-β-naphtol beschrieben [1]) und uns die Untersuchung des Verhaltens dieses Körpers gegen andere Metalle vorbehalten. Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit fanden wir, dass sich mit Nitrosonaphtol auch eine Trennung von Eisen und Aluminium bewerkstelligen lässt.

Vor der Beschreibung dieser Tennungsmethode mögen die Eigenschaften der dabei in Betracht kommenden Verbindungen angeführt werden.

Ferrinitroso-β-naphtol.

Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Ferrisalzes mit einer Lösung von Nitroso-β-naphtol in circa 50proc. Essigsäure, so entsteht ein voluminöser, braunschwarzer Niederschlag von Ferrinitrosonaphtol. Mässig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen den Körper beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich das Salz je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus. Die Löslichkeit des Körpers in verdünnter Salzsäure zeigen die folgenden Versuche:

a) 50 ccm einer Eisenalaunlösung (enthaltend 0.2370 g Fe_2O_3) wurden mit 25 ccm 50proc. Essigsäure, darauf mit einer Lösung von 2 g Nitrosonaphtol in 25 ccm Essigsäure und mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.12) versetzt. Nach 12stündigem Stehen enthielt der entstandene Niederschlag bei zwei Versuchen 0.1870 und 0.1930 g Eisenoxyd.

b) Verfahren wurde wie sub a), aber statt 25 wurden nur 10 ccm Salzsäure angewandt. Gefunden 0.2095 g und 0.2272 g Eisenoxyd.

c) Bei 5 ccm freier Salzsäure auf dasselbe Flüssigkeitsvolum war das Eisen quantitativ ausgeschieden. Gefunden 0.2385 und 0.2380 g Eisenoxyd.

Eisessig löst den Körper in der Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge auf. In 50procentiger Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Dieselbe wird von verdünnter Kalilauge nicht, von concentrirter aber in der Wärme in der Weise zerlegt, dass Eisenhydroxyd neben dem grünen, in überschüssigem Alkali unlöslichen Kaliumsalz des Nitrosonaphtols ausgeschieden wird; beim

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 699.

Hinzusetzen von Wasser wird das Ferrinitrosonaphtol wieder regenerirt. In Alkohol ist der Körper in der Kälte und in der Wärme ziemlich schwer löslich. Benzol, Anilin und Phenol lösen die Verbindung zu tiefbraunen Flüssigkeiten. Aus der benzolischen Lösung scheidet viel Alkohol den Körper nach einiger Zeit wieder aus. Die Lösung in Anilin wird beim Erwärmen intensiv grün, indem das Ferrisalz zu Ferrosalz reducirt wird, welch' letzteres sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in grünen Flocken abscheidet. Das direct ausgeschiedene Ferrinitrosonaphtol enthält selbst, wenn bei der Fällung überschüssige Eisenoxydsalzlösung angewendet wurde, stets freies Nitrosonaphtol beigemischt, welches sogar bei sorgfältigem Auswaschen resp. Auskochen mit Essigsäure nicht zu entfernen ist. Solche Producte ergaben bei der Analyse 8.70, 8.86 und 9.14 pCt. Eisen statt 9.79 pCt.

Rein erhält man das Ferrinitrosonaphtol, indem man das direct gefällte trockene Product in Benzol löst und mit überschüssigem Alkohol fällt (I) oder indem man zu einer alkalischen Nitrosonaphtollösung überschüssiges Eisenchlorid hinzugiebt, darauf mit Salzsäure stark ansäuert und zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit heissem Wasser auswäscht.

Die bei 120° getrockneten Substanzen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_{10}H_6O.NO)_3Fe$
Fe	10.21	10.26	9.79 pCt.
C	62.74	—	62.93 »
H	3.50	—	3.14 »

Ferronitroso-β-naphtol.

Versetzt man eine stark verdünnte Lösung eines Ferrosalzes mit einer wässerigen Nitrosonaphtollösung (1 L Wasser löst bei 20° ca. 0.2 g Nitrosonaphtol auf), so färbt sich die Flüssigkeit schön grün und nach längerem Stehen setzen sich grüne Flocken des in Wasser unlöslichen Ferronitrosonaphtols ab. Die Verbindung ist gegen freie Mineralsäuren sehr empfindlich und daher bildet sie sich nicht, wenn man die wässerige Nitrosonaphtollösung zu einer concentrirten Ferrosulfatlösung setzt. Bei vorherigem Zusatz von Natriumacetat entsteht auch in diesem Falle das grüne Salz.

Fügt man zu einer Ferrosulfatlösung überschüssiges Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung, so fällt ein grünschwarzer Niederschlag aus, welcher aus einem Gemenge des Ferro- und Ferrisalzes besteht. Bei längerem Stehen und schneller beim Erwärmen mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure) geht das Ferro- (analog der Kobaltverbin-

dung[1]) in das Ferrisalz über. — Bis jetzt ist es uns nicht gelungen (auch nicht durch Doppelumsetzung mit Nitrosonaphtolnatrium), das Ferrosalz in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Eine Verbindung des Nitroso-β-naphtols mit der Thonerde scheint nicht zu existiren, denn eine essigsaure Nitrosonaphtollösung bleibt auf Zusatz von Aluminiumacetat auch bei längerem Stehen klar und auch durch Doppelumsetzung von Nitrosonaphtolnatrium mit Alaun lässt sich kein Thonerdesalz erhalten. Bei einigem Ueberschuss von Alaun scheidet sich dann freies Nitrosonaphtol aus, während sonst Thonerde dem Niederschlag beigemengt ist. Dieses Verhalten ist demjenigen der Alkalicarbonate gegen Alaunlösung ganz analog. In beiden Fällen löst sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde im überschüssigen Alaun zu löslichen basischen Salzen auf, während Nitrosonaphtol resp. Kohlensäure frei wird.

Trennungsmethode.

Die Eisenoxyd und Thonerde als Sulfat oder als Chlorid enthaltende Lösung, welche event. vorher durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht worden ist, wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass ein geringer Niederschlag entsteht, welcher in einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst wird. Darauf fügt man zur kalten Flüssigkeit das gleiche Volum 50proc. Essigsäure und einigen Ueberschuss von Nitroso-β-naphtol[2]) — in 50proc. Essigsäure gelöst — unter Umrühren hinzu.

Nach 6—8stündigem Stehen filtrirt man das ausgeschiedene Ferrinitrosonaphtol ab, wäscht zuerst mit kalter 50proc. Essigsäure, darauf mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech verdunstet keinen festen Rückstand mehr hinterlässt. Mitunter (bei zu wässerigen Lösungen, oder bei einem grossen Ueberschuss von Nitrosonaphtol) enthält das ausgeschiedene Ferrisalz so viel freies Nitrosonaphtol beigemengt, dass das Waschwasser bis zuletzt schwach gelb gefärbt abläuft, was aber die Resultate weiter nicht beeinflusst.

Nach dem Trocknen des ausgewaschenen Niederschlages bringt man das Filter mit demselben in einen tarirten Porzellantiegel, fügt das dem Ferrinitrosonaphtol ungefähr gleiche Volumen reiner, krystallisirter Oxalsäure hinzu, schliesst das Filter, verascht vorsichtig bei ganz allmählich

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 699.

[2]) Käuflich aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum zu beziehen.

gesteigerter Temperatur und wiegt. Zur Veraschung stellt man am besten den lose bedeckten Tiegel auf ein Stück Asbestpappe, welche durch eine kleine Flamme erhitzt wird; entweichen keine Dämpfe mehr, so steigert man die Temperatur und glüht schliesslich stark bei Luftzutritt bis sämmtliche Kohle verbrannt ist. Auf diese Weise gelingt es leicht den Niederschlag, welcher ohne Oxalsäure geglüht verpufft, ohne jeden Verlust zu veraschen. Das so erhaltene Eisenoxyd bildet ein lockeres, schön rothes Pulver.

Um im Filtrat die Thonerde zu bestimmen, dampft man dasselbe in einer Porzellanschale (bei Anwendung gläserner Gefässe findet man häufig einen zu hohen Thonerdegehalt) stark ein, um die Hauptmenge der Essigsäure zu vertreiben, verdünnt, setzt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erwärmt, bis der Ueberschuss des Ammoniaks entfernt ist. Darauf filtrirt man das ausgeschiedene, durch beigemengte organische Substanz braun gefärbte Aluminiumhydroxyd ab, wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus (wobei sich im Filtrat meistens ein Theil des Nitrosonaphtols ausscheidet), trocknet, verascht im Platintiegel, glüht zuletzt auf dem Gebläse und wägt die Thonerde, welche ein schneeweisses Pulver bilden muss.

Wie aus den Beleganalysen zu ersehen ist, hat die Gegenwart von Nitrosonaphtol keinen Einfluss auf die quantitative Abscheidung von Thonerde; indessen ist es häufig vorzuziehen, die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Flüssigkeit in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen und in einem aliquoten Theile das Eisen mittelst Nitrosonaphtol, in einem zweiten die Thonerde zusammen mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak auszufällen, und den Thonerdegehalt darauf aus der Differenz zu ermitteln.

Es ist nicht durchaus erforderlich, dass das Eisen nur als Oxyd zugegen ist, denn es wird auch in Eisenoxydulsalzen unter den oben beschriebenen Bedingungen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt; indessen wäscht sich dabei der Niederschlag schwer aus, woher man leicht etwas zu viel Eisen findet (vergl. Beleganalysen). Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, wenn grössere Mengen von Eisen zugegen sind, das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen.

Schliesslich heben wir noch einmal die für das Gelingen der Operation wichtigen Punkte hervor:

1. Die Flüssigkeit darf nicht zu viel freie Mineralsäure enthalten (vergl. die Eigenschaften des Ferrinitroso-β-naphtols).
2. Da das Nitroso-β-naphtol in Wasser so gut wie unlöslich ist, so ist dafür Sorge zu tragen, dass eine genügende Menge von Essigsäure zugegen ist, weil sich sonst viel freies Nitrosonaphtol ausscheidet, welches dann der Reaction entzogen ist.

3. Die zu verwendende Essigsäure darf nicht über 50procentig sein.
4. Die Fällung und das Auswaschen des Eisenniederschlages muss in der Kälte stattfinden und darf das Abfiltriren nicht zu früh erfolgen.
5. Im Anfang des Veraschens ist Vorsicht erforderlich.

Beleganalysen.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen von Eisenoxyd- und Thonerdesalzen von bekanntem Gehalt verwandt. Die Thonerde wurde im Filtrate vom Eisenniederschlage durch Fällen mit Ammoniak bestimmt.

Versuch No.	Angewandt		Gefunden	
	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
1.	0.2332	—	0.2330	—
2.	0.2370	—	0.2375	—
3.	0.2370	—	0.2380	—
4.	0.2332	0.1761	0.2339	—
5.	0.2332	0.1761	0.2340	—
6.	0.2370	0.1740	0.2365	—
7.	0.2370	0.1740	0.2360	—
8. [1])	0.2370	0.1740	0.2374	0.1744
9. [1])	0.3608	0.4033	0.3600	0.4034
10. [1])	0.3608	0.4033	0.3613	0.3990
11.	—	0.1740	—	0.1745
12.	—	0.1740	—	0.1735

Bei den Versuchen No. 11 und 12, durch welche ermittelt werden sollte, ob Thonerde bei Gegenwart von Nitrosonaphtol quantitativ ausfällt, wurde zu einer 0.1740 g Thonerde enthaltenden Alaunlösung etwa 1 g Nitrosonaphtol und viel Essigsäure hinzugefügt, darauf in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, der harzige Rückstand in etwas Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und die Thonerde mit Ammoniak wie gewöhnlich ausgefällt.

Um uns von der Anwendbarkeit der Methode zu überzeugen, veranlassten wir Hrn. Kniep und Lowmann, Eisenoxydbestimmungen

[1]) Der Versuch No. 8 wurde von Hrn. Drawe, die Versuche No. 9 und 10 von Hrn. Dr. A. Brand freundlichst ausgeführt.

in Cementproben nach den bisher üblichen und nach dieser Methode vorzunehmen.

Gefunden Fe_2O_3:

1) durch Trennung mittelst Kali:	mit Nitrosonaphtol:
4.30 pCt.	4.32 pCt.
2) durch Titration:	mit Nitrosonaphtol:
4.57 pCt.	4.51 pCt.

Ferner sei eine von Hrn. Gonzalez ausgeführte vollständige Cementanalyse angeführt, bei welcher Eisen und Thonerde nach dieser Methode getrennt wurden.

	Gefunden:
SiO_2	20.15 pCt.
Al_2O_3	6.94 »
Fe_2O_3	3.95 »
CaO	63.87 »
CO_2	4.60 »
H_2O	0.29 »
Alkalien	Spuren
	99.80 pCt.

Die im Folgenden angeführten Versuche zeigen, dass auch in Ferrosalzen das Eisen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt wird. Hierbei wurde Ferroammoniumsulfat angewandt.

Versuch No.	Angewandt				Gefunden
	Fe als Oxydul	Fe als Oxyd	Gesammtmenge des Eisens	Al_2O_3	Gesammtmenge des Eisens
1.	0.0787	—	0.0787	0.1740	0.0785
2.	0.0525	—	0.0525	0.1740	0.0550
3.	0.0857	0.1633	0.2490	0.1761	0.2502
4.	0.0755	0.1633	0.2388	0.1761	0.2422

Bei Gegenwart von Phosphorsäure lässt sich die Trennung durch Nitrosonaphtol nicht ausführen. Der Niederschlag der Ferriverbindung enthält dann — selbst bei Gegenwart der im Maximum zulässigen Menge von freier Salzsäure — Phosphorsäure in mitunter nicht unbeträchtlicher Quantität.

Als Beweis für die Empfindlichkeit der Methode möge angeführt werden, dass in einem Ammoniakthonerdealaun, welcher mit Rhodankalium eine eben wahrnehmbare Reaction auf Eisen zeigte, sich das Eisen bequem durch Nitrosonaphtol abscheiden liess.

Es sei noch erwähnt, dass Nitroso-β-naphtol ein äusserst empfindliches Reagens auf Eisenoxydul ist (vergl. die Eigenschaften des Ferronitroso-β-naphtols); z. B. giebt das Charlottenburger Leitungswasser, welches durchschnittlich 3 mg Eisen als Bicarbonat im Liter gelöst enthält, mit wässeriger Nitrosonaphtollösung eine schön grüne Färbung.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, das Verhalten des Nitroso-β-naphtols gegen einige andere Metalle näher zu untersuchen.

Berlin, Technische Hochschule.

---

537. A. W. Hofmann: Nachträgliches über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I. No. DCXIV.]

[Sechste Mittheilung.][1]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Darstellung primärer aliphatischer Monamine nach dem von mir vor einigen Jahren angegebenen Verfahren — Behandlung der Säureamide mit Brom in alkalischer Lösung — ist in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach Gegenstand von Versuchen gewesen. Hr. Erich Lutz hat die gedachte Methode auf das Amid der Myristinsäure angewendet und zunächst das Amin der Tredecanreihe dargestellt, dieses aber durch alkalische Bromlösung nach einer noch jüngst erst beschriebenen Reaction[2] in das zugehörige Nitril übergeführt, welches, in Amid verwandelt, Amin, Nitril, Amid und Säure der Dodecanreihe geliefert hat. Hr. Paul Ehestädt hat die Untersuchung an der Stelle aufgenommen, an welcher Hr. Lutz den Versuch abbrach; indem er, von dem Amid der Laurinsäure ausgehend, durch das Amin, Nitril und Amid der Undecanreihe hindurch zu dem Amin der Decanreihe gelangte, um dieses schliesslich bis zur Nonoxylsäure abzubauen. Die genannten Beobachter werden demnächst über ihre Versuche Mittheilung machen.

---

[1]) Die früheren Mittheilungen anlangend, vergl. diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, XVII, 1406.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 1920.

Wenn ich an dieser Stelle nochmals auf diesen Gegenstand zurückkomme, so geschieht es, um einige Beobachtungen, welche entweder früher unerwähnt geblieben sind oder erst neuerdings gemacht wurden, nachzutragen.

Es war zu prüfen, welchen Verlauf die Reaction nehmen werde, wenn man statt der Amidoverbindung deren Substitutionsproducte dem Versuche unterwürfe. Das Chloracetamid schien der für solchen Zweck naturgemäss sich bietende Körper. Durfte man auf diesem Wege die Bildung eines gechlorten oder doch hydroxylirten Methylamins erhoffen, oder verwandelten sich diese Körper, denen man der Natur der Sache nach keine grosse Stabilität zutrauen konnte, schliesslich gar in die so lange gesuchte, noch immer vermisste Verbindung $CH_3N = H_2C{=}NH$, welche zwischen Blausäure und Methylamin in der Mitte liegt? Nichts von alledem.

Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Chloracetamid.

Als man beide Substanzen in dem Verhältnisse zusammenbrachte, welches die Ueberführung des Acetamids in Methylamin erheischt (1 Mol. Amid, 1 Mol. Brom und 4 Mol. Alkali), wurde eine lebhafte Entwickelung von Stickstoff beobachtet, offenbar in Folge einer Spaltung des Amids in Säure und Ammoniak, welches, mit dem Brom zusammentreffend, sich zerlegte. Als man dagegen die für die Harnstoffbildung geeigneten Verhältnisse wählte, wurde in einigen Operationen ein schwerlöslicher, harnstoffartiger Körper vom Schmelzpunkte 180° gewonnen, welcher reichliche Mengen Chlor enthielt. Es gelang jedoch nicht, die Bedingungen festzustellen, unter denen diese Verbindung mit Sicherheit erzeugt werden kann. Auch lieferte die Analyse der Substanz keine einfachen Zahlen; dieselben liessen nur erkennen, dass man es mit einem gechlorten Methylacetylharnstoff

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH(CH_2Cl)}{<NH(C_2H_2ClO)}$$

zu thun hatte, dem aber schon mehr oder weniger ein zweiter Harnstoff mit Hydroxylgruppen an Stelle des Chlors beigemischt war.

Unter dem Einflusse der Säuren oder Alkalien oder auch des Wassers, des letzteren unter Druck, spaltete sich dieser Harnstoff in Chloressigsäure (Glycolsäure), Salzsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Methylaldehyd.

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH(CH_2Cl)}{<NH(C_2H_2ClO)} + 3H_2O$$
$$= C_2H_2ClOOH + HCl + CO_2 + 2NH_3 + CH_2O.$$

Der Methylaldehyd gab sich sofort durch den Geruch zu erkennen. Es wurde Abstand davon genommen, den Aldehyd durch weitere Ver-

suche zu identificiren, da sich alsbald in einer zweiten, vollkommen analogen Reaction, welche sich leichter und schärfer verfolgen liess, Gelegenheit bot, denselben bestimmter zu charakterisiren.

In unmittelbarem Zusammenhange mit der Chloressigsäure steht die Glycolsäure und die Aethoxacetsäure. Es war denkbar, dass sich die Amide dieser Säuren unter den Versuchsbedingungen, welche hier in Frage kommen, stabiler erweisen würden, als das Chloracetamid. Ich habe nur einige Versuche mit der Aethoxacetsäure angestellt.

Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Aethoxacetamid.

Das Amid der Aethoxacetsäure wurde genau nach der Vorschrift von Heintz[1]) dargestellt und mit allen von diesem sorgfältigen Beobachter angegebenen Eigenschaften erhalten.

Bei der Einwirkung von alkalischer Bromlösung in dem für die Aminbildung erforderlichen Verhältnisse bildete sich ebensowenig ein äthoxylirtes Methylamin, als man in dem analogen Versuche mit Chloracetamid eine chlorirte oder hydroxylirte Base gewonnen hatte. Dagegen ist es gelungen, einen äthoxylirten, gemischten Harnstoff zu erzeugen.

Lässt man die alkalische Bromlösung auf das Aethoxacetamid in dem Verhältniss wirken, welches die Harnstoffbildung bedingt (also 2 Mol. Amid, 1 Mol. Brom und 2 Mol. Alkali), indem man Sorge trägt, in der Kälte und mit möglichst verdünnter Alkalilösung zu arbeiten, so bildet sich ziemlich leicht der gemischte Harnstoff, welcher im Hinblick auf die Erfahrungen mit dem Acetamid in Aussicht stand. Derselbe stellt schöne farblose Nadeln dar, welche sich sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 80^0. Der Formel

$$CO<\begin{matrix} NHCH_2(OC_2H_5) \\ NHC_2H_2(OC_2H_5)O \end{matrix} = C_8H_{16}N_2O_4$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	47.05	46.86	—
H_{16}	16	7.85	7.85	—
N_2	28	13.73	—	13.36
O_4	64	31.37	—	—
	204	100.00.		

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 39.

Nach den bei Untersuchung des Chloracetamids gesammelten Erfahrungen durfte man der Hoffnung, ein Amin von der Formel

$$NH_2CH_2(OC_2H_5)$$

zu gewinnen, nicht mehr Raum geben. In der That spaltet sich der gemischte Harnstoff bei Einwirkung von Säuren und Alkalien, wie auch (unter Druck) von Wasser in Aethoxacetsäure, Alkohol, Kohlensäure, Ammoniak und Methylaldehyd:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH[CH_2(OC_2H_5)] \\ \diagdown NH[C_2H_2(OC_2H_5)O]\end{matrix} + 3H_2O$$

$$= C_2H_2(OC_2H_5)OH + C_2H_5OH + CO_2 + 2NH_3 + CH_2O.$$

Da dieser Versuch in grösserem Maassstabe ausgeführt wurde, so konnte der sich reichlich entwickelnde Methylaldehyd mit Leichtigkeit in die polymere Schwefelverbindung $(CH_2S)_3$ vom Schmelzpunkt 216° verwandelt werden, die ich vor Jahren untersucht habe [1]).

Noch schien, um diese Arbeit zu vollenden, eine Prüfung angezeigt, ob die Reaction, welche sich in der aliphatischen Reihe so umfassend verwerthbar erwiesen hatte, auch für die aromatische Reihe Gültigkeit habe. Allerdings musste man darauf gefasst sein, dass sich bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf aromatische Amide neben reinen Aminen auch Amine mit bromirter Phenylgruppe bilden würden.

Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Benzamid.

Die Verbindung, mit welcher in erster Linie Versuche angestellt wurden, war begreiflich das Benzamid, welches sich unter diesen Bedingungen in Anilin verwandeln musste. Diese Erwartung ist denn auch alsbald in Erfüllung gegangen, aber neben dem Anilin erschienen auch die Bromsubstitute, auf deren Bildung man vorbereitet war. Bei dem Versuche war 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Amid in Wechselwirkung getreten, Verhältnisse, welche sich bei der Ueberführung des Acetamids in Methylamin als die günstigsten bewährt hatten. In dieser Reaction ging aber das substituirend in die Phenylgruppe eintretende Brom für die Aminbildung verloren, und es konnte daher nicht befremden, dass sich die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt zeigte. Es hätte kein Interesse gehabt, bessere Reactionsbedingungen zu ermitteln, da es Niemand einfallen wird, auf diese Weise Anilin darzustellen.

Von grösserem Belang schien es, die Reaction für die Gewinnung des Benzylamins und seiner Homologen zu verwerthen, deren Darstellung noch immer einige Schwierigkeiten bietet. Wer jemals Benzyl-

---

[1]) Hofmann, Monatsberichte d. Berliner Akademie 1867, 667, und diese Berichte III, 585.

amin bereitet hat, sei es durch Reduction des Benzonitrils, sei es durch Behandlung von Benzylchlorid mit Ammoniak, sei es durch Einwirkung von Alkali auf Benzylcyanat oder Cyanurat, dürfte zweifelhaft geblieben sein, ob er sich mehr über die Umständlichkeit der Verfahren oder die geringe Ausbeute zu beklagen habe. Neuerdings hat Tiemann[1]) ein elegantes Verfahren für die Darstellung der Phenylamidoessigsäure angegeben, welche sich bei der Destillation glatt in Benzylamin und Kohlensäure spaltet. Allein Addition von Blausäure zum Bittermandelöl, Substitution der Amid- für die Hydroxylgruppe und schliesslich Umbildung des Cyans zur Carboxylgruppe sind immer zeitraubende und verlustbedingende Operationen.

Die Darstellung des Phenylessigsäureamids andererseits ist eine leichte und schnelle. Man braucht nur das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cyankalium erhaltene Nitril in Schwefelsäure zu lösen und wieder mit Wasser zu fällen.

Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf das Amid der Phenylessigsäure.

Uebergiesst man das so gewonnene Amid (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und setzt alsdann unter Umschütteln eine 5 procentige Lösung von Alkali (4 Mol.) hinzu, so entwickeln sich beim Einleiten von Wasserdampf aus dieser Lösung reichliche Mengen von Benzylamin, welche sich theilweise in dem mit übergehenden Wasser lösen. Das Destillat riecht auffallend nach Isonitril. Auch in diesem Falle wird die Phenylgruppe von dem Brom angegriffen. Verdampft man das mit Salzsäure übersättigte Destillat, so erkennt man alsbald das Vorhandensein zweier Salze, von denen das löslichere dem Benzylamin, das schwerlöslichere einem gebromten Benzylamin angehört. Letzteres wurde durch Umwandlung in das Platinsalz identificirt. Der Formel

$$2(C_7H_6BrNH_2 \,.\, HCl)PtCl_4$$

entsprechen 24.90 pCt. Platin; die Platinbestimmung ergab 25.09 pCt. Das Platinsalz des Benzylamins enthält 31.21 pCt. Platin.

Das Vorhandensein einer bromirten Base ergab sich auch sofort, als man das Salzgemenge mit Alkali behandelte und die in Freiheit gesetzte Base nach dem Trocknen der Destillation unterwarf. Bei weitem die grössere Menge siedete bei 182—183°. Zuletzt stieg die Siedetemperatur weit über 200°.

Wiederholte Versuche unter veränderten Bedingungen zeigten, dass sich die Bromirung des Benzolkerns nicht vollständig vermeiden liess,

---

[1]) Tiemann, diese Berichte XIV, 1968.

und es fragte sich nur, ob das Brombenzylamin mit Leichtigkeit beseitigt werden könne.

Obwohl die Siedepunkte des Benzylamins und des Brombenzylamins weit auseinander liegen, so durfte man doch nicht hoffen, dass sich beide Substanzen durch Destillation von einander würden trennen lassen. Man versuchte daher das Brom durch nascenten Wasserstoff zu eliminiren. Zink in saurer Lösung wirkte nur schwierig ein, dagegen erfolgte die Entbromung leicht, als die Lösung der beiden Basen einige Stunden mit Natriumamalgam in Berührung gelassen wurde. Man erhielt auf diese Weise ein bis zum letzten Tropfen constant bei 182—183° siedendes Benzylamin. Es verdient indessen bemerkt zu werden, dass die letzten Spuren Brom nur langsam entfernt werden. Das constant bei der angegebenen Temperatur siedende Benzylamin zeigte bei der Prüfung auf Brom mit Kupferoxyd immer noch eine allerdings sehr geringe und fast augenblicklich verschwindende Grünfärbung der Flamme. Es schien von Interesse, festzustellen, ob noch wägbare Mengen von Brom in der Base vorhanden seien, und es wurde zu dem Ende ein Versuch mit 0.3 g nach Carius ausgeführt; die salpetersaure Lösung opalisirte noch eben; eine wägbare Menge von Brom war nicht mehr vorhanden. Die Ausbeute an Benzylamin ist eine ganz erhebliche. 20 g Amid lieferten im Durchschnitt zweier Versuche 9.5 g Benzylamin = 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Versuche, auch den gemischten Harnstoff zu gewinnen, welcher sich in der aliphatischen Reihe so leicht bildet, haben zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt. Es wird fast die ganze Menge des Amids zurückgebildet. Der Grund ist wohl dieser, dass die im Verhältnisse zum Amid geringe Menge Brom nicht ausreicht, das Amid zu lösen, welches auf diese Weise der Reaction entgeht.

Von den Homologen des Benzylamins ist noch das nächst höhere, nämlich das Phenäthylamin, die Base $[C_2H_4(C_6H_5)]NH_2$ bekannt. Sie ist von Bernthsen[1]) und Spica[2]) nach dem Mendius'schen Verfahren, durch Behandlung von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure, von Fileti und Piccini[3]) auf gleichem Wege aus dem Amygdalin erhalten worden. Bei dieser Darstellung stösst man auf dieselben Schwierigkeiten, welche die Reduction des Benzonitrils bietet. Die Ausbeute wird aber, wie Spica[4]) gezeigt hat, noch weiter durch den Umstand verringert, dass sich unter Ammoniakabspaltung neben der primären gleichzeitig auch die secundäre und tertiäre Base bildet. Es erschien daher wünschenswerth, die Darstellung dieser Base durch

[1]) Bernthsen, Lieb. Ann. CLXXXIV, 301.
[2]) Spica, Gazz. chim. Ital. IX, 555.
[3]) Fileti und Piccini, diese Berichte XII, 1700.
[4]) Spica a. a. O.

Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf das Amid der Phenylpropionsäure

zu versuchen. Ueber dieses Amid habe ich in der Literatur keine Angaben gefunden. Es bildet sich leicht, wenn man, nach dem von mir für die Darstellung der Säureamide angegebenen Verfahren [1]), trocknes phenylpropionsaures (hydrozimmtsaures) Ammoniak im Einschlussrohr 5 Stunden lang auf 230° erhitzt und das Reactionsproduct mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält etwa 64 pCt. der theoretischen Ausbeute; das ohne Verlust zurückgewonnene Ammoniaksalz ist nach dem Eindampfen alsbald wieder für eine neue Operation zur Verfügung. Das Amid stellt kleine, dünne Nadeln dar, welche constant bei 105° schmelzen. Die Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen. Der Formel

$$C_9H_{11}NO = C_9H_9ONH_2$$

entsprechen 9.39 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 9.48 pCt.

Uebergiesst man das Amid der Phenylpropionsäure (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und Alkali (4 Mol.) und leitet Wasserdampf durch die Mischung, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, welche bei der analogen Behandlung des Phenylessigsäureamids auftreten. Auch in diesem Fall erkennt man beim Eindampfen des mit Salzsäure übersättigten Destillats alsbald die Gegenwart einer kleinen Menge schwerlöslicheren Salzes. Von dem löslicheren Salze getrennt, stellt es nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser perlmutterglänzende Blättchen dar, welche bei der Analyse 15.13 und 15.14 pCt. Chlor gaben. Die Formel

$$C_8H_8BrNH_2 . HCl$$

verlangt 15.01 pCt. Chlor. Die aus dem Salze mit Alkali ausgeschiedene Base siedete bei 252—254°.

Um das reine Phenäthylamin zu gewinnen, wurde das Gemenge der bromfreien und bromhaltigen Base einige Stunden lang mit Natriumamalgam behandelt. Man erhielt auf diese Weise ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Oel von stark alkalischer Reaction. Die Reinheit der Substanz wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Der Formel

$$2(C_8H_9NH_2 . HCl)PtCl_4$$

entsprechen 29.86 pCt. Platin; gefunden wurden 29.79. Die auf die angegebene Weise gewonnene Base siedete constant bei 197—198° unter einen Druck von 753.7 mm. Spica fand den Siedepunkt des von ihm aus Benzylcyanid dargestellten bei 193°, unter einem Druck von 757.8 mm.

---

[1]) Hofmann, Diese Berichte XV, 977.

Die Ausbeute an Phenäthylamin nach diesem Verfahren beträgt etwa 30 pCt.; man muss es sich aber nicht verdriessen lassen, ziemlich lange Wasserdampf durch die Mischung zu leiten, da die hochsiedende Base nur langsam übergeht. In dem Ballon, aus welchem das Phenäthylamin durch Wasserdampf ausgetrieben worden ist, bleiben reichliche Mengen eines krystallinischen, neutralen Körpers und einer krystallinischen Säure zurück, welche beide Brom enthalten, bis jetzt aber noch nicht untersucht worden sind. Gleiche Erscheinungen werden bei der Darstellung des Benzylamins beobachtet.

Ganz ähnliche Ergebnisse wie die Amide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure hat auch der Methyläther des Salicylsäureamids geliefert. Wie zu erwarten stand, bildet sich in diesem Falle Anisidin, allein gleichfalls stark mit Bromderivaten gemischt. Ich habe diesen Versuch nicht weiter verfolgt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die Darstellung der einfacheren aliphatischen Monamine aus den Amiden während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium des Oefteren ausgeführt worden ist. Ich habe der eingehenden Mittheilung[1]) über die Bereitung des Methylamins, welche ich veröffentlicht habe, nichts Wesentliches hinzuzufügen. Man kann indessen den Process erheblich vereinfachen und kürzen, wenn man die Base mit Wasserdampf übertreibt. Auch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das salzsaure Methylamin weniger löslich ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dass es sich daher empfiehlt, um die volle Ausbeute zu erhalten, das Gemenge von Salmiak mit salzsaurem Methylamin zum wenigsten zweimal mit absolutem Alkohol auszuziehen.

538. Hugo Erdmann: Nitrirung der Phenylparaconsäure.

(Eingegangen am 14. October.)

Nachdem die Bildung von α-Naphtol aus Phenylparaconsäure beobachtet worden war, lag es ausserordentlich nahe, von substituirten Phenylparaconsäuren auszugehen, um synthetisch zu substituirten Naphtolen von genau bekannter Constitution zu gelangen. Ich stellte daher vor nunmehr zwei Jahren in dieser Absicht durch Nitrirung von Phenylparaconsäure Nitrophenylparaconsäure dar; doch da die Synthese eines Nitronaphtols auf diesem Wege nicht gelang, hielt ich weder den Gedanken noch das Resultat für werth, den Gegenstand

[1]) Hofmann, Diese Berichte XV, 766.

einer besonderen Mittheilung zu bilden. Da nun aber Herr Salomonsen[1]) auf anderem Wege zu derselben Säure gelangt ist, glaube auch ich meine früheren Beobachtungen veröffentlichen zu sollen.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der Phenylisocrotonsäure[2]) verläuft die Nitrirung der Phenylparaconsäure ganz glatt und normal. Die gepulverte und bei 100° getrocknete Säure wurde in rothe, rauchende Salpetersäure unter Kühlung mit Eis langsam eingetragen. Bei jeder neuen Portion trat Rothfärbung, dann Lösung, und endlich wieder Entfärbung der Salpetersäure ein. Beim Eingiessen in Eiswasser schied sich ein farbloses Oel aus, welches beim Umrühren krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man aus diesem Product kleine, fast weisse Blättchen, welche unter vorherigem Erweichen bei 154° schmelzen, und die noch nicht völlig reine *p*-Nitrophenylparaconsäure darstellen, während eine leichter lösliche, niedriger schmelzende Säure, vermuthlich *o*-Nitrophenylparaconsäure, in den Mutterlaugen verbleibt.

Zur Reindarstellung der *p*-Säure empfiehlt sich folgendes Verfahren. Das Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylparaconsäure wird mit Barythydrat und Wasser behandelt; dabei lösen sich die Nitrosäuren vollständig zunächst unter Bildung von nitrophenylparaconsaurem Salz, sodann aber entsteht durch weitere Einwirkung der Base Nitrophenylitamalsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2)-CH(OH)-\underset{|}{C}H-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2-COOH \end{array},$$

und es scheidet sich, in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen das sehr schwer lösliche *p*-nitrophenylitamalsaure Baryum ab. Zerlegt man das so gewonnene Baryumsalz mit Salzsäure und wiederholt die beschriebene Operation noch einmal, so erhält man reine *p*-Nitrophenylparaconsäure, welche aus heissem Wasser in kleinen, sehr hellgelben Blättchen krystallisirt. Die Ausbeute aus 12 g Phenylparaconsäure betrug 8.5 g.

0.1904 g gaben 0.3704 CO_2 und 0.0651 H_2O.

Ber. für $C_{11}H_9NO_6$		Gefunden
C	52.59	53.06 pCt.
H	3.59	3.80 »

Die *p*-Nitrophenylparaconsäure ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Aether, ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther, heissem Xylol, in Glycerin und in Amylalkohol. Den Schmelzpunkt fand ich

[1]) Diese Berichte XVIII, 2153.

[2]) Diese Berichte XVII, 413.

bei 155°. Kohlensäureabspaltung tritt viel schwerer ein als bei der Phenylparaconsäure: beim Erhitzen im Paraffinbade beginnt eine Gasentwickelung erst bei ca. 200°. Erhitzen mit Salzsäure im Rohr liefert schmierige Massen. Bei Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat liefert der Körper Paranitrobenzoësäure.

Die gleichzeitig in geringer Menge entstehende leichter lösliche (Ortho-) Säure scheidet sich aus Lösungsmitteln leicht ölförmig ab, ist schwer zu reinigen und wurde daher noch nicht näher untersucht.

Es ist nicht meine Absicht, Herrn Salomonsen das betretene Gebiet streitig zu machen, ich behalte mir jedoch vor, auch meinerseits gelegentlich auf die substituirten Phenylparaconsäuren zurückzukommen.

Halle a/S., 13. October 1885.

539. F. Raschig: Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Schwefelantimon.

(Eingegangen am 14. October.)

Die Mittheilung der HHrn. v. Knorre und Olschewsky[1]) veranlasst mich, einige Versuche zu veröffentlichen, die zum Theil schon angestellt waren, als die Arbeit von Classen und Bauer[2]) über die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie erschien.

In der letzteren wird gezeigt, dass gefälltes Schwefelantimon bei Behandlung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in der Weise verändert wird, dass der Gesammtgehalt an Schwefel in Schwefelsäure übergeht, während das Antimon theils als weisser Niederschlag erscheint, theils in Lösung geht. Eine nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass nur ein kleiner Theil des Antimongehalts als Antimonsäure ungelöst zurückbleibt, während die Hauptmenge, sobald nur genügend Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, als antimonsaures Ammoniak sich auflöst.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2353.

[2]) Diese Berichte XVI, 1061.

Man verfährt zur Ausführung der Reaction am besten folgendermaassen: 30 g Brechweinstein werden in 1 L Wasser gelöst und das Antimon durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Niederschlag, der leicht saures, weinsaures Kali zurückhält, wird sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen und darauf in einen geräumigen Kolben gespritzt, in den man sodann 500 ccm concentrirtes Ammoniak und 900 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (mit $2^1/_2$ pCt. Wasserstoffsuperoxyd) giebt. Die Oxydation beginnt sofort und ist in wenigen Minuten beendet; am Boden setzt sich ein farbloser, flockiger Niederschlag ab, der geringe Mengen von Schwefelantimon mechanisch eingeschlossen enthält. Abfiltrirt und sehr gut ausgewaschen enthält er keine Spur von Ammoniak und giebt alle Reactionen der Antimonsäure; etwa der sechste Theil des Schwefelantimons geht in diese Verbindung über. Das klare Filtrat enthält nur schwefelsaures und antimonsaures Ammoniak, sowie man die oben angegebenen Verhältnisse bei der Darstellung inne gehalten hat; bei Anwendung von zu wenig Wasserstoffsuperoxyd enthält es auch antimonige Säure gelöst; in diesem Fall entwickelt eine Probe der Lösung beim Aufkochen mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) rothe Dämpfe.

Die Lösung des antimonsauren Ammons trübt sich beim Erhitzen und liefert einen weissen Absatz, der sich beim Erkalten auch auf Ammoniakzusatz nicht wieder löst; auch in der Kälte trübt sich die Flüssigkeit oft nach einiger Zeit und giebt eine geringe Menge eines Niederschlages, der sich als antimonsaures Ammoniak erwies. Dieselbe Verbindung erhält man in grösserer Menge, wenn man die Lösung mit dem dreifachen Volum Alkohol versetzt; der nach einigen Stunden abfiltrirte und mit Alkohol ausgewaschene Körper wird bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet und zeigt dann die Zusammensetzung: $NH_4SbO_3 + 3H_2O$, ist also die von Frémy entdeckte und als saures metantimonsaures Ammon, $H_2(NH_4)_2Sb_2O_7 + 5H_2O$, aufgefasste Verbindung.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Sb_2O_5	66.69	66.47	66.66 pCt.
NH_3	6.71	7.20	7.08 »

Auch wurde constatirt, dass, obwohl in der Lösung viel mehr Ammoniak vorhanden ist, als dieser Formel entspricht, im frisch gefällten, nicht getrockneten Niederschlage, der Stickstoff zum Antimon ebenfalls das Atomverhältniss 1 : 1 zeigt.

Die Lösung des antimonsauren Ammons bietet ein bequemes Mittel, antimonsaure Salze der Metalle darzustellen, die durch Ammoniak nicht gefällt werden. Allerdings ist diese Lösung sehr verdünnt; etwa 2 L Flüssigkeit, welche man nach obigem Verfahren er-

hält, enthalten kaum 10 g Antimon. In Folge dessen liefert sie selbst mit ganz concentrirten Lösungen von Chlorkalium keinen Niederschlag, obwohl das antimonsaure Kali ziemlich schwer löslich ist; dagegen geben Chlornatriumlösungen — 1 : 10 sofort, 1 : 100 nach einiger Zeit — den krystallinischen Niederschlag des charakteristischen, antimonsauren Natrons; aus einer auf 1 : 1000 verdünnten Lösung haben sich nach 24 Stunden deutliche Krystalle desselben Salzes abgesetzt. In Magnesiumlösungen entsteht keine Fällung; nach einigen Tagen aber bedecken sich die Wände des Gefässes mit den hexagonalen Tafeln des von Heffter beschriebenen Magnesiumantimoniats, $Mg(SbO_3)_2 + 12H_2O$; ebenso liefern ammoniakalische Kupferlösungen nach einiger Zeit kleine, dunkelblaue Krystalle eines Cuprammoniumantimoniats,

$$Cu\langle^{ONH_4}_{OH} + 2(NH_4SbO_3 + 2H_2O) = CuSb_2N_3H_{21}O_{12}.$$

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
N	7.50	7.57	7.52 pCt.
Cu	11.35	11.23	11.37 »
Sb	42.15	42.85	42.97 »

Der Verlauf der Reaction des Wasserstoffsuperoxyds mit Schwefelantimon bietet einen neuen Beweis dafür, dass eine der Orthophosphorsäure entsprechende Antimonsäure nicht existirt. Von einer solchen Verbindung würde man zu erwarten haben, dass sie bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses entstehe und dass sie ein Analogon zu dem für Phosphor- und Arsensäure charakteristischen Magnesiumammoniumsalz, sowie zu dem phosphor- und dem arsenmolybdänsauren Ammon liefere. Aber auf keine Weise, weder beim Behandeln des Schwefelantimons mit Wasserstoffsuperoxyd und einem sehr grossen Ammoniaküberschusse, noch auch bei mehrstündigem Schmelzen von Antimonsäure mit sehr viel Aetzkali, ist es jemals möglich gewesen, eine Antimonsäure zu erhalten, welche mit Magnesiumsalzen eine antimonsaure Ammoniakmagnesia oder mit Molybdänsäure ein antimonmolybdänsaures Ammon gegeben hätte. Ja selbst wenn man Natriumsulfantimoniat, Na_3SbS_4, dass doch gewiss der Orthophosphorsäure analog constituirt ist, mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt, so entsteht doch nur das bekannte, unlösliche antimonsaure Natron.

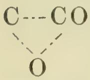
Berlin. Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

540. S. Cannizzaro: Ueber die Constitution des Santonins.

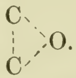
(Eingegangen am 16. October.)

Das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, ist ein inneres Anhydrid, wie man es heute bezeichnet, ein Lacton der wenig beständigen Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, welche sich ebenso glatt in das entsprechende Lacton verwandelt, wie alle von Fittig[1]) studirten Lactonsäuren.

Zwei Sauerstoffatome des Santonins sind also in der Lactongruppe,



, enthalten, das dritte Sauerstoffatom ist kein Aldehydsauerstoff, es ist auch weder in einer alkoholischen, noch in einer phenolischen Hydroxylgruppe vorhanden; es ist also entweder in einer Ketongruppe, CO, vorhanden, oder es ist mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden:

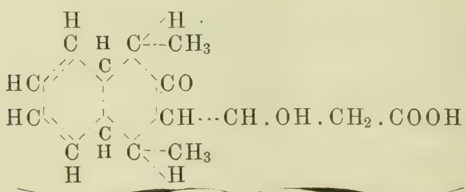


Dass durch Reduction im Santonin die secundäre Alkoholgruppe CHOH gebildet wird, macht die Annahme einer Ketongruppe wahrscheinlich, welche Wahrscheinlichkeit durch die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Santonin wesentlich erhöht wird.

Bei dieser Einwirkung erhält man in der That eine Verbindung, $C_{15}H_{19}NO_3$, »Santoninoxim«, ähnlich dem von Nägeli[2]) studirten Camphoroxim.

Man muss also ebenso wie im Campher auch im Santonin eine Ketongruppe, CO, annehmen.

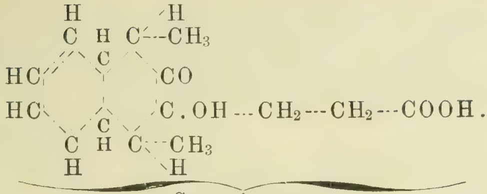
Berücksichtigt man diese Thatsachen, und ist man eingedenk der Beziehungen, welche zwischen dem Santonin und der Santoninsäure einerseits und der Santon- und Photosantonsäure andererseits bestehen, so wird man mit einiger Wahrscheinlichkeit zur Annahme der folgenden Structurformel für die Santoninsäure und ihr Lacton, das Santonin, geführt. Nämlich:



Santoninsäure

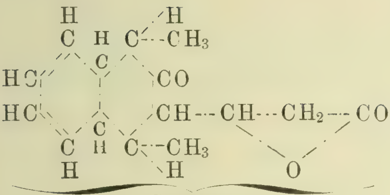
[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 322.

[2]) Diese Berichte XVI, 494.

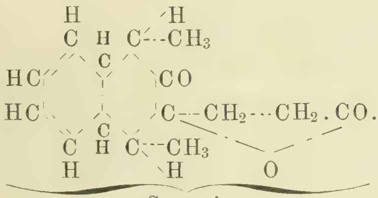
oder 

Santoninsäure

Und:



Santonin

oder 

Santonin

Zu Gunsten der zweiten Formeln spricht die Analogie mit allen bekannten Lactonsäuren, deren Verhalten zu der von Beilstein[1]) gegebenen Regel geführt hat, dass alle Säuren, welche leicht ihr Lacton bilden, die alkoholische Hydroxylgruppe in der γ-Stellung enthalten, d. h. am dritten Kohlenstoffatom vom Carboxyl.

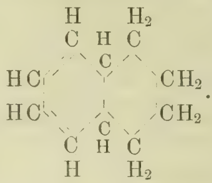
Obgleich die Santoninsäure leicht in ihr Lacton übergeht, ziehe ich dennoch bis auf Weiteres für die Santoninsäure die erste Formel vor, in welcher sich das Hydroxyl in der β-Stellung befindet, obwohl man nach obiger Regel in diesen Fällen durch Wasserabspaltung kein Lacton zu erhalten pflegt, sondern eine Säure mit doppelter Bindung $-CH=CH-COOH$.

Es ist wahrscheinlich, dass diese aus dem Verhalten der Lactone der fetten Reihe abgeleitete Regel für die an einen Benzol- oder Naphtalinkern geketteten Seitenketten keine Gültigkeit habe; die Untersuchungen über die Photosantonsäure werden diesen Punkt aufklären.

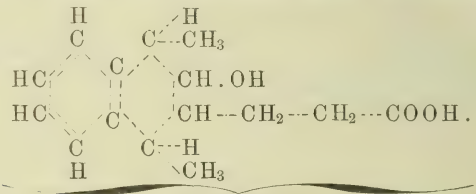
---

[1]) Beilstein, Handbuch Bd. I, S. 498.

Jedoch, welche der angeführten Formeln für die Santoninsäure und das Santonin man immer annehmen möge, man muss die Substanzen betrachten als Derivate eines Hexahydronaphtalins:



Hiernach ist die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Santonin leicht zu erklären, das heisst, die Entstehung der Santonsäure, deren Constitution durch die folgende Formel ausgedrückt wird:



Santonsäure

Von der Grundform eines Hexahydronaphtalins ist man also zu derjenigen eines Tetrahydronaphtalins gelangt; die Ketongruppe ist Hydroxylgruppe eines zweiwerthigen Alkohols geworden, und an Stelle des Hydroxyls der Seitenkette in der Santoninsäure ist ein Wasserstoffatom getreten, ebenso wie es im Valerolacton statt hat, welches durch Jodwasserstoffsäure in Valeriansäure[1]) verwandelt wird.

Dass die Structur der Santonsäure die oben angegebene ist, wird durch die folgenden, in früheren Abhandlungen[2]) von mir beschriebenen Thatsachen bewiesen:

1. Die Santonsäure giebt mit Hydroxylamin keine Reaction; sie enthält also nicht mehr die Ketongruppe, welche im Santonin existirt.

2. Die Santonsäure enthält dagegen ein alkoholisches Hydroxyl, dessen Wasserstoff durch Säure- und Alkoholradicale vertretbar ist, auf diese Weise Acetyl-, Benzoyl- und Aethylsantonsäure bildend.

3. Durch blosse Einwirkung der Wärme wird die Santonsäure in Propionsäure und in Bihydromethylnaphtol gespalten und das letztere durch Wasserabspaltung in Dimethylnaphtalin verwandelt, welches dem Dibromnaphtalin entspricht, das die beiden Bromatome in demselben Ringe in der Parastellung enthält.

In der That giebt dieses letzte Resultat nur Aufschluss über die relative Stellung der beiden Methylgruppen, es lässt aber zweifelhaft,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 343.

[2]) Gazz. chim. XII, 303 und XIII, 385.

ob sie in demselben Naphtalinring, welcher als Seitenkette den Propionsäurerest trägt, enthalten sind oder ob in dem anderen.

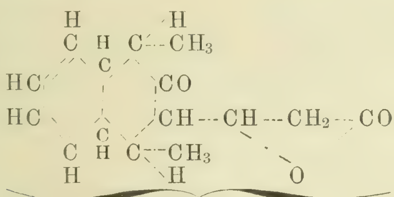
Nichts beweist ferner, ob die vier addirten Wasserstoffatome und die alkoholische oder phenolische Hydroxylgruppe in dem einen oder in dem anderen Ringe enthalten sind.

Die Stellung also, welche ich den vier Wasserstoffatomen, der Hydroxylgruppe und den beiden Methylgruppen angewiesen habe, ist als eine erste Hypothese zu betrachten, die durch weitere Versuche belegt werden muss.

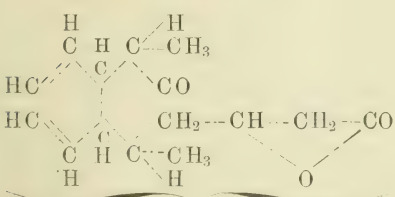
Das Studium der Photosantonsäure, dargestellt von Prof. Sestini durch Einwirkung des Lichts auf die Lösung des Santonins in verdünnter Essigsäure, wird wahrscheinlich Anhaltspunkte geben, um die Stellung der Methylgruppen und des Wasserstoffes in allen Derivaten des Santonins zu bestimmen. Die bei 100^0 getrocknete Photosantonsäure hat in der That die ihr von Sestini zuertheile Formel $C_{15}H_{20}O_4$, d. h. sie enthält 1 Mol. Wasser mehr als das Santonin.

Hr. Victor Villavecchia hat durch Versuche, die demnächst veröffentlicht werden sollen, gezeigt, dass die Säure dieser Zusammensetzung einbasisch und das Lacton der zweibasischen Säure $C_{15}H_{22}O_5$ ist. Das Photosantonin ist nicht der Biäthyläther dieser letzteren Säure, sondern der Monoäthyläther des Lactons der einbasischen Säure.

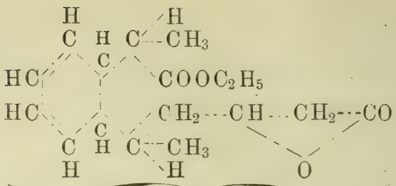
Es scheint demnach, dass, wenn das Santonin unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einbasische Photosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, übergeht, die Lactongruppe unverändert bleibt, während sich die Ketongruppe CO in COOH und CH unter Trennung von CO in CH_2 verwandelt; d. h. ein Ring des Naphtalinkerns öffnet sich und es bildet sich ein bisubstituirtes Benzolderivat. Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln verdeutlicht:



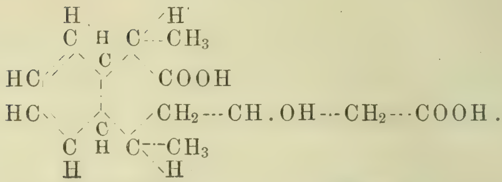
Santonin



Photosantonsäure, getrocknet bei 100^0

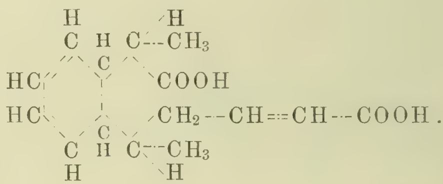


Photosantonin



Photosantonsäure

Hr. Villavecchia hat ferner aus der zweibasischen Photosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, durch Wasserabspaltung eine ebenfalls zweibasische Säure, $C_{15}H_{20}O_4$, erhalten, die in der Seitenkette eine doppelte Bindung hat, so dass ihr die folgende Formel zukommen würde:



Wenn dies durch weitere Versuche bestätigt ist, wird er nachweisen, dass die Lactonkette der Santoninsäure, welche unverändert in die wahre zweibasische Photosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, eingetreten ist, sich unter gewissen Umständen wie die der Oxysäuren verhält, deren Hydroxyl in der β-Stellung vorhanden ist.

Dies erklärt die Ungeduld, mit der man seit einigen Jahren die Resultate der Studien Sestini's und Danesi's erwartet. Sie beschäftigen sich mit dem Kohlenwasserstoff, der durch trockene Destillation des photosantonsauren Baryts gewonnen wird.

Niemandem entgeht, von welcher Wichtigkeit die Bestimmung der Stellung der dem Naphtalinkern addirten Wasserstoffatome ist; von ihnen scheint das starke Rotationsvermögen herzurühren, welches alle Derivate des Santonins dem polarisirten Licht gegenüber zeigen.

Aehnliche Function werden die Wasserstoffatome in den Terpenen, dem Campher und in denjenigen Alkaloïden haben, welche als Derivate von Hydropyridin oder Hydrochinolin anzusehen sind.

Roma, Istituto Chimico, den 4. October 1885.

Nächste Sitzung: Montag, 26. October 1885, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 26. October 1885.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende beklagt den Verlust, welchen die Deutsche chemische Gesellschaft durch den am 17. September erfolgten Tod ihres ordentlichen Mitgliedes, des

HRN. DR. PHILIPP GREIFF

erlitten hat. Freunde des in der Blüthe der Jahre Dahingeschiedenen haben dem Secretariate ein Lebensbild des auf dem Gebiete der reinen, wie angewandten Chemie, eifrig thätigen Forschers in Aussicht gestellt.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

C. A. Kohn, Erlangen;
Dr. Emil Hilsebein, Crumpsall;
Stud. phil. Jul. Weise, } Berlin;
Stud. phil. Fr. Rieche, } Berlin;
Dr. Hugo Ziegenspeck, Caulsdorf bei Saalfeld;
Dr. Girolamo Mazzara, Torino;
Stud. chem. Philipp Soff, Marburg;
Stud. chem. Hugo Griepentrog, Hannover;
Constantin von Petrowsky, Charlottenburg;
Stud. chem. Heinrich Müller, München;
Cand. phil. Heinrich Eurich, Frankfurt a./M.;
Stud. chem. Roland Scholl, Zürich-Fluntern;
Dr. Otto Gubbe, Stettin-Grünhof.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Stud. Ad. Kuhlwein, Berlin W., Kurfürstendamm 118 (durch Ferd. Tiemann und R. Biedermann);
cand. chem. Joh. Vogel, Weenderstr. 36, Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann);

cand. chem. J. H. Pendleton, Maschmühlenweg 15a, Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann);
Julius Mensding, Geismarchaussee 18, Göttingen (durch V. Meyer und C. Polstorff);
Charles Herbert Bothamley, Leeds, England (durch H. E. Armstrong und Ferd. Tiemann);
Dr. Adolf Scheufelen, Papierfabrik Oberlenningen u/Teck [Württemberg] (durch L. Meyer und K. Seubert).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1885. No. 10.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. X. No. 1.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Disp. 8—10. Torino 1885.
154. Third annual report of the State Board of Health of Indiana, for the year 1884. Indianopolis 1884.
130. Report of the commissioner of agriculture for the year 1884. Washington 1884.
412. Fontaine, William Morris. Contributions to the knowledge of the older mesozoic flora of Virginia. Washington 1883.
413. Story Curtis, Joseph. Silver-lead deposits of Eureka Nevada. Washington 1884.
490. Zängerle, M. Kemian alkeet. 4. Lfrg. Porvoossa 1885.
504. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. II. Th. Quantitative Analyse. Stuttgart 1885.
511. Classen, Alexander. Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. II. Aufl. Berlin 1886.
512. Geppert, J. Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung nach verbesserten Methoden. Berlin 1885.
1812. Patents. India, Ceylon, Straits-Settlements and Hong-kong. Calcutta 1885.
1813. Hasenclever, C. und H. Michaelis. Ueber die Behandlung chronischer Durchfälle mit Eichelcacao besonders im Kindesalter.
1814. Kahn, Myrtil. Ueber die Einwirkung von Normalbutylaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von rauchender Salzsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1885.
1815. Gibbs, Wolcott. Researches on the complex inorganic acids.
82. Chemiker-Kalender für 1886 nebst Beilage. Hrsgbn. von Rud. Biedermann.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

541. A. W. Hofmann: Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf den Sulfocyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid. Normale alkylirte Melamine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXV; vorgetragen vom Verfasser.]

In einer der Gesellschaft vor einigen Monaten vorgelegten Arbeit[1]) über die Darstellung der Sulfocyanursäure aus dem zugehörigen Methyläther und aus dem Cyanurchlorid, ist auf Versuche hingewiesen, welche ich, im Ausschlusse an jene Arbeit, über die Einwirkung von Aminen auf die genannten beiden Verbindungen angestellt habe. Diese Untersuchung hat eine grössere Ausdehnung angenommen, als ich Anfangs beabsichtigte. Ich will mich daher in der vorliegenden Mittheilung auf die Ergebnisse beschränken, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks und der aliphatischen Amine gewonnen worden sind, indem ich, was in den entsprechenden Reactionen mit aromatischen Basen beobachtet wurde, einem späteren Aufsatze vorbehalte.

Schon am Schlusse meiner ersten Mittheilung über den Sulfocyanursäuremethyläther[2]) ist kurz angedeutet worden, dass sich derselbe sehr leicht mit Ammoniak umsetzt und eine Reihe wohl charakterisirter Basen liefert. Einige dieser Basen sind auch damals bereits etwas eingehender studirt worden. Bei den zu diesem Ende angestellten Versuchen habe ich mich noch der höchst werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. C. Schotten zu erfreuen gehabt, für die ich ihm hier, wenn auch verspätet, meinen besten Dank ausspreche. Die Arbeit im weiteren Umfange ist aber erst neuerdings wieder aufgenommen worden. Bei Fortsetzung derselben hat mir Hr. Dr. Otto Borgmann mit einer Umsicht und einer experimentalen Geschicklichkeit zur Seite gestanden, welche ich nicht dankbar genug anerkennen kann.

Einwirkung des Ammoniaks auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

Nachdem frühere Versuche[2]) gezeigt hatten, dass sich der Aether durch Behandlung mit Wasser (Salzsäure) bei hoher Temperatur unter Abspaltung von Methylmercaptan in Cyanursäure verwandelt, durfte

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2196.

[2]) Hofmann, diese Berichte XIII, 1349.

man mit Zuversicht erwarten, dass er unter dem Einflusse des Ammoniaks als Endproduct Melamin liefern werde. Allein es war nicht wahrscheinlich, dass sich die Wirkung des Ammoniaks alsbald bis zur Bildung dieses Endproductes erstrecken werde, und es standen somit zwei noch schwefelhaltige Zwischenglieder in Aussicht:

SCH_3	SCH_3	SCH_3	NH_2
$(C \equiv N)_3 SCH_3$	$(C \equiv N)_3 SCH_3$	$(C \equiv H)_3 NH_2$	$(C \equiv N)_3 NH_2$
SCH_3	NH_2	NH_2	NH_2
Sulfocyanursäure-methyläther	Zwischenglieder		Melamin.

Durch Einhalten gewisser Zeit- und Temperaturbedingungen gelingt es in der That, die ganze Reihe der von der Theorie vorgezeichneten Amidoverbindungen aus dem Sulfocyanursäureäther zu gewinnen.

Primäre Amidobase. Digerirt man den Sulfocyanursäureäther mit einem mässigen Ueberschusse einer starken alkoholischen Ammoniaklösung etwa fünf Stunden lang bei 100°, so zeigt sich die Röhre nach dem Erkalten von einer schönen Krystallisation erfüllt; das beim Oeffnen derselben entweichende Mercaptan giebt sich alsbald durch den Geruch und die schwefelgelbe Färbung, welche mit Ammoniak befeuchtetes Bleipapier in dem Gase annimmt, zu erkennen. Die Krystalle, fast ausschliesslich aus primärer Base bestehend, werden gepulvert und mit Wasser ausgekocht, um kleine Mengen der gleichzeitig gebildeten secundären Base zu entfernen. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, wobei bisweilen etwas unangegriffener Methyläther zurückbleibt. Man fällt nunmehr mit Ammoniak und löst den Niederschlag nach nochmaligem Auskochen mit Wasser in siedendem Alkohol, aus welchem beim Erkalten schöne rhombische, bei 200° schmelzende Tafeln anschiessen. Für die Analyse sind sie bei 100° getrocknet worden.

Der Formel

$$(C \equiv N)_3 (SCH_3)_2 NH_2 = C_5 H_8 N_4 S_2$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_5	60	31.91	31.87	—
H_8	8	4.26	4.65	—
N_4	56	29.79	—	30.42
S_2	64	34.04	—	—
	188	100.00.		

Wie aus der Darstellung erhellt, ist die Base leicht löslich in heissem, schwerer löslich in kaltem Alkohol; sie ist nicht ganz unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben; in Gegenwart von Ammoniak oder Natronlauge mit einem Bleisalze

gekocht zeigen sie keine Reaction auf Schwefel. In Salzsäure ist die Base ziemlich schwer löslich; durch Zusatz von Wasser fällt sie wieder aus, so dass sie auch auf diese Weise leicht im reinen Zustande zu erhalten ist. Nur in Gegenwart eines grossen Ueberschusses starker Salzsäure lässt sich die Lösung ohne Trübung mit Wasser mischen. Die Lösung in concentrirter Salzsäure setzt nach längerem Stehen eine bereits veränderte Substanz ab. Durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure erleidet die primäre Amidobase eine Reihe von Umwandlungen, aus welchen schliesslich Mercaptan, Ammoniak und Cyanursäure hervorgehen. Auf Zusatz von Platinchlorid scheiden sich aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes erst nach längerem Stehen vierseitige Prismen eines Platinsalzes ab. Goldchlorid bewirkt in der concentrirten salzsauren Lösung eine gelbe Wolke, welche bald unter Bildung schöner gelber Nadeln verschwindet. Dieses Goldsalz ist sehr veränderlich; es muss mit Salzsäure ausgewaschen werden, da Wasser es zersetzt. Für die Analyse wurde es *in vacuo* getrocknet.

Die Formel

$$C_5H_8N_4S_2 . HCl . AuCl_3$$

verlangt 37.31 pCt. Gold; gefunden wurden 37.37 pCt.

Mit Salpetersäure bildet die primäre Base ein in heissem Wasser eicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass eine der primären geschwefelten Amidobase entsprechende sauerstoffhaltige Verbindung

$$(C\equiv N)_3 (OCH_3)_2 NH_2$$

bereits bekannt ist. Wir haben sie, Olshausen[1]) und ich, gelegentlich unserer Arbeit über die normalen Cyanursäureäther erhalten.

Secundäre Amidobase. Sie entsteht, wenn man den Sulfocyanursäureäther etwa fünf Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak statt bei 100° bei 160° digerirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle enthalten neben der secundären Base die primäre und tertiäre. Sie werden abfiltrirt, fein gepulvert und mehrmals mit Wasser ausgekocht, welches die primäre ungelöst lässt. Beim Erkalten krystallisiren aus der wässerigen Flüssigkeit rhombische Tafeln der secundären Base aus, welche aber noch Melamin enthalten. Dieses lässt sich durch eine Krystallisation aus Alkohol, in welchem das Melamin nahezu unlöslich ist, leicht entfernen. Ein charakteristischer Unterschied zwischen der primären und secundären Base ist die Schwerlöslichkeit der ersteren in Wasser und ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol, während sich die secundäre leicht in Wasser, aber schwieriger in Alkohol löst. Die reine Diamidobase schmilzt bei 268°. Die Analyse

[1]) Olshausen und Hofmann, diese Berichte III, 273.

der bei 100⁰ getrockneten Base gab Zahlen, welche zu der Formel

$$(C\equiv N)_3\, SCH_3\, (NH_2)_2 = C_4H_7N_5S$$

führen:

	Theorie		Versuch		
C_4	48	30.57	30.11	—	—
H_7	7	4.46	4.74	—	—
N_5	70	44.59	—	44.80	—
S	32	20.38	—	—	19.85
	157	100.00.			

Die secundäre Base löst sich leicht in Salzsäure; aus der mässig verdünnten Lösung fällt auf Zusatz von Platinchlorid alsbald ein schönes, in sternförmig gruppirten Nadeln anschiessendes Platinsalz

$$2\,[C_4H_7N_5S\,.\,HCl]\,PtCl_4.$$

Die Theorie verlangt 26.89 pCt. Platin; gefunden wurden 26.95 pCt.

Aus der salpetersauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von Silbernitrat eine schwerlösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Silberverbindung.

Bei längerem Kochen mit Salzsäure erleidet die Diamidobase dieselben Veränderungen, wie die Monamidoverbindung; als Endproducte werden Mercaptan, Ammoniak und Cyanursäure gebildet.

Tertiäre Amidobase, Melamin. Erhitzt man den Sulfocyanursäureäther oder eine der beiden noch schwefelhaltigen Amidobasen mehrere Stunden lang mit einem Ueberschusse von starkem wässerigem Ammoniak auf 180⁰, so findet man nach dem Erkalten der Röhre die klare Flüssigkeit von grossen sechsseitigen Blättern durchsetzt; auf der wässerigen Lösung schwimmt eine Schicht von reinem Methylmercaptan. Wenn die Bedingungen richtig eingehalten werden, so verläuft die Reaction nahezu quantitativ[1]). Man ist jedoch bei diesem Processe auf ein verhältnissmässig kleines Temperaturintervall beschränkt, denn geht man zu hoch, z. B. nur bis auf 200⁰, so erleidet das Melamin bereits eine Umsetzung mit den Elementen des Wassers, indem hydroxylirte Verbindungen entstehen, ja selbst Ammoniak und Kohlensäure auftreten, welch' letztere sich alsdann in der Flüssigkeit direct

---

[1]) Die treffliche Ausbeute an Melamin, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf den Sulfocyanursäuremethyläther erhält, ist Veranlassung gewesen, auch das Verhalten des Sulfocyanmethyls gegen Ammoniak nochmals zu untersuchen. Es war nicht unmöglich, dass sich unter günstigen Bedingungen die Polymerisation des Aethers und die Umbildung des polymerisirten zu Melamin gleichzeitig vollziehen würde. Diese Hoffnung ist indessen nicht in Erfüllung gegangen. Es wurden wenig erfreuliche braune amorphe Producte erhalten, wie sie bereits von Kremer (J. f. prakt. Ch. LXXIII, 365) in der Aethylreihe beobachtet worden sind. Melamin entsteht auf diese Weise nicht.

nachweisen lässt. Hat man andererseits nicht hoch genug erhitzt, so enthält das Product leicht eine kleine Menge der secundären Amidobase. Es empfiehlt sich daher, die vollständige Umsetzung in jedem Falle durch einen besonderen Versuch festzustellen, indem man eine Probe auf Schwefel untersucht. Ist noch Schwefel vorhanden, so muss das Reactionsproduct nochmals eingeschlossen werden.

Durch Krystallisation aus siedendem Wasser wird das aus dem Sulfocyanursäureäther gewonnene Melamin in gut ausgebildeten rhombischen Octaëdern erhalten, welche alle von Liebig[1]) in seiner berühmten Abhandlung angegebenen Eigenschaften zeigen, zumal auch das charakteristische, in Wasser schwerlösliche Nitrat, Sulfat und Oxalat liefern. Die Analyse der bei 100^0 getrockneten krystallisirten Substanz ergab 66.68 pCt. Stickstoff; der Formel

$$(C\equiv N)_3(NH_2)_3 = C_3H_6N_6$$

entsprechen 66.66 pCt. Das Melamin wurde überdies durch die Analyse des Silbersalzes identificirt. Versetzt man die heisse wässerige Lösung mit Silbernitrat, so fällt ein gelatinöser Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in feinen Nadeln anschiesst. Es ist dies die schon von Liebig analysirte Verbindung

$$C_3H_6N_6 \, . \, AgNO_3,$$

welche 36.49 pCt. Silber enthält. Die Analyse ergab 36.64 pCt.

Das Melamin verbindet sich, wie bei dieser Gelegenheit gefunden wurde, auch mit Platinchlorid. Platinverbindungen des Melamins scheinen bisher nicht dargestellt worden zu sein.[2]) Weder Liebig[3])

---

[1]) Liebig, Lieb. Ann. X, 21.

[2]) Wenn man sich erinnert, dass Liebig der erste war, welcher die Platinverbindungen für die Moleculargewichtsbestimmung der organischen Basen in Anwendung gebracht hat, so könnte es auf den ersten Blick befremdlich erscheinen, dass er das Verhalten des Melamins zum Platinchlorid unbeachtet gelassen hat. Allein die Abhandlung, in welcher das Melamin beschrieben wird, ist im Jahre 1834 veröffentlicht, während die Arbeit, in welcher Liebig das Platinchlorid bei der Untersuchung der Basen verwerthet hat, erst vier Jahre später erschienen ist. Zwar war Liebig die Fähigkeit dieser Körper, mit Platinchlorid Verbindungen einzugehen, schon 1833 bekannt, denn er erwähnt sie in seiner Abhandlung über den Stickstoffgehalt der organischen Basen (Lieb. Ann. VI, 73), und empfiehlt sogar drei Jahre später (1836) in der Abhandlung über das Nicotin (Lieb. Ann. XVIII, 66) die Analyse des Nicotin-Platinsalzes zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Base. Allein erst im Jahre 1838, in der Arbeit über die organischen Basen (Lieb. Ann. XXVI, 10), werden die ersten Analysen von Platinsalzen, nämlich der Salze des Morphins, Narcotins, Codeïns, Chinins, Cinchonins, Brucins und Strychnins mitgetheilt.

[3]) Liebig a. a. O.

noch einer der späteren Forscher, welche sich, wie Zimmermann[1]), Drechsel[2]), Nencki[3]), Jäger[4]) und Byk[5]) mit den Salzen des Melamins beschäftigt haben, gedenkt der Platinsalze. Möglich, dass diese Verbindungen, weil sie nur in concentrirten Lösungen entstehen, übersehen worden sind, möglich auch, dass die Schwierigkeit, reine Salze zu erhalten — es bilden sich ihrer stets zwei — von dem Studium derselben abgeschreckt hat.

Versetzt man eine heisse, gesättigte Lösung von salzsaurem Melamin mit concentrirtem Platinchlorid, so schiessen beim Erkalten zwei Salze an, das eine in dicken, sechsseitigen Prismen mit schief abgestumpften Endkanten, das andere in dünnen, feinen Nadeln; hat man nicht genug Platinchlorid zugefügt, so ist das Gemenge beider Salze überdies von weissen Krystallen des Chlorhydrats durchsetzt. Man gewinnt ein einheitliches Salz, wenn man Melamin mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei anreibt und diesen in sehr starker Platinchloridlösung auflöst. Die entstandenen Krystalle werden ein- oder zweimal aus heisser, concentrirter Platinlösung umkrystallisirt. Man beobachtet alsdann keine Nadeln mehr, sondern nur die sechsseitigen, abgestumpften Prismen.

Diese Krystalle stellen das normale Platinsalz des Melamins mit 2 Mol. Wasser dar. Die Verbindung

$$2\,[C_3H_6N_6\,.\,HCl]\,PtCl_4\,.\,2\,H_2O$$

enthält 5.10 pCt. Wasser. Der Versuch ergab 5.07 und 5.08 pCt. Das Wasser entweicht schon über Schwefelsäure vollständig, schneller bei 100°. Die Krystalle verlieren dabei ihren Glanz. Das wasserfreie Salz enthält 29.41 pCt. Platin; gefunden wurden 29.51, 29.55 und 29.66 pCt.

Es sind viele Versuche gemacht worden, auch das in feinen Nadeln krystallisirende Salz im reinen Zustande zu erhalten, allein ohne den erwünschten Erfolg. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass es nach der Formel

$$C_3H_6N_6\,.\,2\,HCl\,.\,PtCl_4$$

zusammengesetzt ist, welche 36.33 pCt. Platin verlangt. In verschiedenen Präparaten, welche scheinbar aus reinen Nadeln bestanden, wurden 34.04, 34.62, 35.08 und 35.10 pCt. Platin gefunden. Offenbar enthielten die Krystalle noch von dem ersteren Salz; auch fand man, dass die Nadeln beim Umkrystallisiren leicht in das andere Salz

---

[1]) Zimmermann, diese Berichte VII, 289.
[2]) Drechsel, J. f. prakt. Chem. [2] XI, 304.
[3]) Nencki, J. f. prakt. Chem. [2] XVII, 235.
[4]) Jäger, diese Berichte IX, 1555.
[5]) Byk, J. f. prakt. Chem. [2] XX, 346.

übergehen. Auffallend bleibt es immer, dass sich auch bei einem grossen Ueberschusse von Platinchlorid das platinärmere Salz mit Vorliebe bildet.

Obwohl die oben mitgetheilten Beobachtungen kaum einen Zweifel darüber lassen konnten, dass hier das altbekannte Melamin vorlag, so ist letzteres bei dieser Gelegenheit doch noch einmal sowohl aus dem Schwefelcyanammonium nach der Methode von Liebig, als auch aus dem Cyanamid nach dem Verfahren von Cloëz und Cannizzaro dargestellt worden. Eine sorgfältige Vergleichung ergab, dass man auf den drei so verschiedenen Wegen zu genau demselben Körper gelangt.

Man konnte mit Bestimmtheit annehmen, dass sich die Amine dem sulfocyanursauren Methyläther gegenüber verhalten würden, wie das Ammoniak. Der Versuch hat den gehegten Erwartungen in vollem Maasse entsprochen.

Einwirkung des Methylamins auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

In dieser Reaction werden sämmtliche Erscheinungen beobachtet, welche man nach den Erfahrungen über das Verhalten des Aethers zum Ammoniak erwarten durfte. Unter Austritt nacheinander von 1, 2, 3 Mol. Methylmercaptan werden 1, 2, 3 Mol. Methylamin fixirt; es entsteht die Reihe der methylamidirten Basen:

$$\underbrace{(C\equiv N)_3\left\{\begin{matrix}SCH_3\\SCH_3\\SCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfocyanursäuremethyläther}} \quad \underbrace{(C\equiv N)_3\left\{\begin{matrix}SCH_3\\SCH_3\\NHCH_3\end{matrix}\right. \quad (C\equiv N)_3\left\{\begin{matrix}SCH_3\\NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Zwischenproducte}} \quad \underbrace{(C\equiv N)_3\left\{\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Trimethylmelamin.}}$$

Als ich mich mit diesen Körpern beschäftigte, waren sowohl die im Vorstehenden beschriebenen Ammoniakderivate, als auch die im Folgenden noch zu erwähnenden entsprechenden Basen der Aethylreihe bereits eingehend studirt worden; es genügte daher, die wesentlichen Eigenschaften der Methylverbindungen zu beobachten und ihre Zusammensetzung durch einige wenige analytische Daten festzustellen.

Primäre Methylamidobase. Die mit dem Sulfocyanursäuremethyläther und einer 33 procentigen wässerigen Lösung von Methylamin beschickten Röhren zeigten sich, nachdem sie mehrere Stunden auf 100^0 erhitzt worden waren, von schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erfüllt. Beim Oeffnen der Röhren entwich Methylmercaptan, und das Reactionsproduct erwies sich als vorwaltend aus der primären Base bestehend. Zur Reinigung wurde das Mercaptan verjagt und der Rückstand in wenig concentrirter Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von

Wasser fiel die primäre Base, welche, weil sie noch zwei Mercaptangruppen enthält, nur schwach basische Eigenschaften besitzt. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Zusatz von Wasser zu der Alkohollösung kann man die Verbindung schnell reinigen. So wurden büschelförmig vereinigte Nadeln, beim langsamen Umkrystallisiren wohlausgebildete Prismen von dem Schmelzpunkte 174—175° erhalten. Da für diese Klasse von Verbindungen die Stickstoffzahlen besonders charakteristisch sind, so ist die Zusammensetzung der Base durch Bestimmung dieses Elementes ermittelt worden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Base ergab 27.47 pCt. Stickstoff. Der Formel

$$(C \equiv N)_3 (SCH_3)_2 NHCH_3$$

entsprechen 27.72 pCt.

Obwohl die Verbindung eine so schwache Base ist, dass sie auf Pflanzenfarben kaum mehr einwirkt, so bildet sie doch noch mit den meisten Säuren krystallinische Salze, die aber mit Ausnahme der Doppelsalze ausserordentlich löslich sind. Das salzsaure Salz krystallisirt in undeutlichen Schuppen, das salpetersaure in dünnen Blättchen; am schönsten ist das oxalsaure Salz, es bildet grosse, wohl ausgebildete Prismen. Das ziemlich schwerlösliche Platinsalz fällt in kleinen, breiten Nadeln, die sich oft kreuzweise über einander lagern; das in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Goldsalz bildet Gruppen dünner Nadeln.

Mit Salzsäure zerfällt die Base schon bei 100° in Methylmercaptan, Methylamin und Cyanursäure.

Secundäre Methylamidobase. Sie bildet sich stets neben der primären und bleibt beim Fällen der letzteren durch Wasser aus der salzsauren Lösung des rohen Reactionsproductes in der stark verdünnten Mutterlauge zurück. Verdampft man diese, nachdem man sie mit Ammoniak neutralisirt hat, so erhält man schliesslich die secundäre Base als krystallinischen Rückstand. Sie wird nach dem Auswaschen des Salmiaks noch einmal in ganz schwacher Salzsäure — die Säure sollte nicht mehr als etwa $^1/_2$ pCt. Chlorwasserstoff enthalten — gelöst, wobei noch Spuren von primärer Base zurückbleiben. Die secundäre Methylamidobase ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, aus welchen Flüssigkeiten sie nur schwierig krystallisirt. Am besten erhält man sie durch Auflösen in viel siedendem Wasser, welches sie beim Eindampfen in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 144° absetzt. Die Zusammensetzung derselben ist durch eine Stickstoffbestimmung ermittelt worden. In der bei 100° getrockneten Substanz wurden 37.42 pCt. Stickstoff gefunden. Die Formel

$$(C \equiv N)_3 SCH_3 (NHCH_3)_2 = C_6H_{11}N_5S$$

verlangt 37.83 pCt.

Die Salze der Base sind meist sehr löslich; die Lösungen derselben werden durch Wasser nicht zersetzt. Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz trocknen zu undeutlich krystallinischen Massen ein; am besten krystallisirt das salpetersaure Salz, welches aus Wasser in wohlausgebildeten Nadelgruppen anschiesst. Das Platinsalz bildet kleine, sehr schwerlösliche Nadeln, das Goldsalz wohlausgebildete sechsseitige Prismen, welche sich, da sie in Wasser ziemlich löslich sind, nur langsam ausscheiden.

Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt die Base in Methylmercaptan, Methylamin und Cyanursäure.

Tertiäre Methylamidobase, *Trimethylmelamin*. Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Sulfocyanursäuremethyläther mit einer 33 procentigen wässerigen Methylaminlösung mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt, also auf dieselbe Temperatur, bei welcher der Aether, mit Ammoniak behandelt, Melamin geliefert hatte. Man fand aber, dass das Methylamin minder kräftig wirkte, als das Ammoniak, und dass das Reactionsproduct noch sehr erhebliche Mengen von secundärer und selbst primärer Base enthielt. Es wurde versucht, die Reaction weiter zu führen, indem man bis auf 200° und selbst darüber erhitzte, wobei indessen mehrere Röhren verloren gingen. Aus diesem Grunde hat man es bei späteren Operationen vorgezogen, die Darstellung in zwei Phasen zu bewerkstelligen, indem man zunächst bei einer Temperatur von 130—140° ein Gemenge von primärer und secundärer Base erzeugte und dieses Gemenge von Neuem mit Methylamin nunmehr bei einer Temperatur von 170—180° erhitzte. Ob auf die eine oder die andere Weise erhalten, wurde das Reactionsproduct mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, welches die tertiäre Base auflöste, während die primäre und secundäre zurückblieben. Die wässerige Lösung lieferte beim Eindampfen einen Syrup, welcher allmählich erstarrte. Das so erhaltene Trimethylmelamin ist noch nicht völlig rein, da die secundäre Base auch in kaltem Wasser nicht absolut unlöslich ist. Die trimethylirte Base ist sehr löslich, nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol; eine vollständige Reinigung derselben durch Krystallisation ist vergeblich angestrebt worden. Auch die Salze der trimethylirten Base eignen sich nur wenig zur Analyse. Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz sind äusserst löslich und kaum krystallinisch zu erhalten. Nur das oxalsaure Salz ist schwerer löslich; es schiesst auf Zusatz von Oxalsäure zu der wässerigen Lösung der Base alsbald in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Da man aber bei den Oxalaten nie ganz sicher ist, ob nicht zwei Salze vorliegen, so schien es am einfachsten, die Zusammensetzung der Base durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen. Hierbei stösst man jedoch auf dieselbe Schwierigkeit wie beim Melamin; man erkennt sofort, dass sich zwei

Salze bilden, ein in derben, oft gut ausgebildeten Prismen auftretendes und ein in feinen Nadeln ausschiessendes, welche sich glücklicher Weise nicht nur in der Form, sondern auch in der Löslichkeit von einander unterscheiden. Die Nadeln lösen sich viel leichter und können daher durch Auskochen des Gemenges unschwer von dem derb krystallisirenden Salze getrennt werden. Letzteres hat die Zusammensetzung

$$2[(C\equiv N)_3(NHCH_3)_3 . HCl]PtCl_4,$$

welche 22.53 pCt. Stickstoff und 26.10 pCt. Platin verlangt. In dem bei 110° getrockneten Salze wurden 22.14 pCt. Stickstoff und 26.06 pCt. Platin gefunden.

Das leichter lösliche Platinsalz hat, wie weiter unten (vergl. S. 2768) gezeigt werden wird, die Formel

$$(C\equiv N)_3(NHCH_3)_3 . 2HCl . PtCl_4 .$$

Dieses Salz von der derb krystallisirenden platinärmeren Verbindung vollständig zu trennen, ist mir nicht gelungen. Den feinen Nadeln waren stets kleine Krystalle der schwerlöslichen Salze beigemengt, daher denn auch ein zu geringer Platingehalt gefunden wurde. Der Versuch ergab 32.53 aus 32.70 pCt. Platin. Obige Formel verlangte 33.69 pCt.

Einwirkung von Methylamin auf Cyanurchlorid.

Die Schwierigkeit der Gewinnung des trimethylirten Melamins aus dem Sulfocyanursäureäther ist Veranlassung zu dem Versuche gewesen, diesen Körper auf anderem Wege zu erlangen. Nach den erst jüngst noch bezüglich der Darstellung der Sulfocyanursäure gemachten Erfahrungen[1]), nach welchen sich diese Säure sowohl aus dem Methyläther als auch aus dem Cyanurchlorid gewinnen lässt, konnte man mit Sicherheit annehmen, dass sich das Trimethylmelamin auch durch Behandlung des genannten Chlorids mit Methylamin werde erzeugen lassen. Allerdings liegen bereits Versuche einerseits von Liebig[2]) über die Einwirkung des Cyanurchlorids auf Ammoniak, andererseits von Laurent[3]) über die auf Anilin vor, deren Ergebnisse auf den ersten Blick wenigstens nicht ermuthigend erschienen, insofern diese beiden Forscher Verbindungen erhielten, welche sie beziehungsweise als Chlorcyanamid und Chlorcyananilid, als

$$C_3H_4N_5Cl \text{ und } C_3H_2(C_6H_5)_2N_5Cl,$$

auffassten. Diese Verbindungen erscheinen uns aber heute ungezwungen

---

1) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2201.

2) Liebig, Lieb. Ann. X, 45.

3) Laurent, Ann. Chim. Phys. [3] XXII, 97.

als Uebergangsglieder zwischen dem Cyanurchlorid einerseits und dem gewöhnlichen oder einem triphenylirten Melamin andererseits.

	$(C \equiv N)_3(NH_2)_2Cl$ Zwischenglied	$(C \equiv N)_3(NH_2)_3$ Melamin
$(C \equiv N)_3Cl_3$ Cyanurchlorid		
	$(C \equiv N)_3(NHC_6H_5)_2Cl$ Zwischenglied	$(C \equiv N)_3(NHC_6H_5)_3$ Triphenylmelamin

Eine nähere Beziehung zwischen dem Chlorcyanamid und dem Melamin ist in der That bereits schon vor längerer Zeit von Nencki[1]) angedeutet worden, obwohl er ihr unter der Annahme einer von der oben verzeichneten verschiedenen Constitution des Melamins einen anderen Ausdruck leihen musste.

Die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermuthung vorausgesetzt, liess sich kaum bezweifeln, dass die weitere Einwirkung des Ammoniaks, beziehungsweise Anilins auf die genannten Zwischenglieder zum Melamin selbst und zu einem triphenylirten Melamin führen werde. Dies ist in der That der Fall.

Das nach Liebig's Angabe durch einfaches Uebergiessen von Cyanurchlorid mit Ammoniakflüssigkeit dargestellte Chlorcyanamid braucht nur einige Stunden lang mit starkem, wässerigen Ammoniak im Einschlussrohr bei 100^0 digerirt zu werden, um alsbald vollkommen reines Melamin zu liefern. Hiermit ist zugleich die einfachste Methode der Melamindarstellung gegeben. Man braucht in diesem Falle natürlich nicht zunächst das Chlorcyanamid darzustellen. Es genügt, das Cyanurchlorid, welches für diesen Zweck nicht einmal völlig rein zu sein braucht, mit starkem Ammoniak bei 100^0 zu digeriren, um eine fast theoretische Ausbeute an Melamin zu erhalten, welches nach dem Abwaschen des Salmiaks und einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein ist. Die Vermuthung, dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid Melamin bilden werde, ist übrigens schon vor dreissig Jahren von Cloëz und Cannizzaro[2]) gelegentlich ihrer Arbeit über das Cyanamid ausgesprochen worden. Die in Aussicht gestellte experimentale Prüfung dieser Vermuthung scheint indessen nicht zur Ausführung gelangt zu sein, wenigstens finde ich in der Literatur keine Angabe, dass die genannten Forscher auf diese Frage zurück gekommen sind.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen durfte man wohl erwarten, dass das Cyanurchlorid unter dem Einflusse des Methylamins in ein dem Chlorcyanamid ähnliches Zwischenproduct und dieses durch geeignete Behandlung mit Methylamin schliesslich in das gesuchte trime-

---

[1]) Nencki, diese Berichte IX, 247.

[2]) Cloëz u. Cannizzaro, Compt. Rend. XXXII, 62.

thylirte Melamin übergehen werde. Der Versuch hat nicht ermangelt, diese Erwartungen zu erfüllen.

Zweifach methylamidirtes Cyanurchlorid. Uebergiesst man gepulvertes Cyanurchlorid mit einer Lösung von Methylamin in absolutem Methylalkohol, so tritt starke Erwärmung ein. Man hört mit dem Zusatze auf, sobald die anfangs stark saure Reaction der Flüssigkeit in eine permanent alkalische umgeschlagen ist. Die Reaction zwischen beiden Körpern nimmt einige Zeit in Anspruch, und oft genug kommt es vor, dass die bereits stark alkalisch gewordene Flüssigkeit nach kurzer Frist wieder sauer reagirt. Die sich schnell absetzende, weisse, nur schwach krystallinische Substanz stellt in der That die chlorhaltige Verbindung dar, welche man nach den Erfahrungen von Liebig und Laurent mit dem Ammoniak und Anilin erwarten durfte; die Mutterlauge enthält neben reichlichen Mengen von salzsaurem Methylamin einen krystallinischen Körper, auf den ich weiter unten zurückkommen werde. In Wasser, Alkohol und Aether, selbst bei der Siedetemperatur, ist der ausgeschiedene Körper nahezu unlöslich; in siedendem Eisessig löst er sich, allerdings nicht ganz ohne Zersetzung, auf und wird aus dieser Lösung durch heisses Wasser in hübschen Nadeln ausgefällt, die bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde der Stickstoff und das Chlor in der bei 100° getrockneten Substanz bestimmt. Die Formel

$$(C \equiv N)_3 (NHCH_3)_2 Cl = C_5 H_8 N_5 Cl$$

verlangt 40.35 pCt. Stickstoff und 20.46 pCt. Chlor; gefunden wurden 40.61 pCt. Stickstoff und 20.44, 20.51 und 20.70 pCt. Chlor. Von diesen Chlorbestimmungen wurde die erste nach dem Carius'schen Verfahren ausgeführt; bei den beiden letztangeführten hatte man andere Zwecke im Auge, indem man den Körper bei der zweiten mit Wasser, bei der dritten mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol auf eine Temperatur von 200° erhitzte und die gebildete Salzsäure in der Form von Chlorsilber wog.

Die chlorhaltige Verbindung ist eine schwache Base, welche aus der Lösung in concentrirten Säuren durch Wasser krystallinisch gefällt wird. Die Lösung in Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwerlösliches Platinsalz, welches, zwei Mal dargestellt, bei der Analyse einen Gehalt von 26.14 und 26.24 pCt. Platin ergab, während das Platinsalz der chlorhaltigen Base 25.75 enthält. Der constant bleibende Ueberschuss an Platin (vergl. S. 2770) gab Veranlassung, das Verhalten der Base zu Säuren einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wobei sich herausstellte, dass dieselbe in saurer Lösung schon nach kurzer Frist das Chlor gegen eine Hydroxylgruppe austauscht. In Folge dieser Umwandlung der Chlorbase besteht das aus saurer Lösung gefällte Platinsalz bereits zum grossen

Theile aus der Platinverbindung der hydroxylirten Base, wodurch sich der höhere Platingehalt, welcher beobachtet wurde, einfach erklärt. Die frisch bereitete Lösung der chlorhaltigen Base in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure giebt in der That kaum eine Trübung mit Silbernitrat, aber schon nach gelindem Erwärmen entsteht eine starke Fällung. So lange die in der Kälte oder durch gelindes Erwärmen gewonnene Lösung der Base in Säure mit Wasser gefällt wird, entsteht auf Zusatz von Natronlauge ein Niederschlag von Chlorbase, welcher von einem Ueberschusse nicht gelöst wird; sobald jedoch Wasser keine Veränderung mehr hervorbringt, hat sich der Uebergang in die Hydroxylbase bereits vollzogen, und es wird nunmehr durch Natronlauge ein Niederschlag erzeugt, welcher sich mit Leichtigkeit in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst.

Aus der concentrirten salzsauren Lösung der Chlorbase schiessen nach einiger Zeit schöne Krystallblätter, aus der salpetersauren feine Nadeln an; beide Krystallisationen gehören der Chlorbase nicht mehr an, sondern sind bereits Verbindungen der hydroxylirten Base.

Einwirkung von Methylamin auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid.

Trimethylmelamin. Da das letztgenannte Chlorid, wie bereits oben bemerkt wurde (vgl. S. 2766) sein Chlor mit Leichtigkeit gegen die Hydroxylgruppe austauscht, so schien es angezeigt, die Anwesenheit von Wasser in dieser Reaction auszuschliessen. Aus diesem Grunde liess man das Methylamin in methylalkoholischer Lösung auf das Chlorid einwirken. Die Reaction erfolgt im Einschlussrohr schon in wenigen Stunden bei 100⁰. In dem Reactionsproduct ist gelegentlich etwas unlösliche Substanz suspendirt, wenn das Cyanurchlorid nicht ganz rein gewesen ist. Wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, um Alkohol und überschüssiges Methylamin zu verjagen, so bleibt ein von Krystallen durchsetzter Syrup zurück. Auf Zusatz von wenig Wasser lösen sich die Krystalle von salzsaurem Methylamin, während das Trimethylmelamin als Oel zurückbleibt und erst auf Zusatz von mehr Wasser gleichfalls in Lösung geht. Versetzt man die Lösung mit concentrirter Natronlauge, so entweicht das Methylamin beim Erwärmen und das Trimethylmelamin, welches in alkalischen Flüssigkeiten weniger löslich ist als in Wasser, wird wieder ausgeschieden. Es zeigt alle Eigenschaften, welche an dem aus dem Sulfocyanursäureäther dargestellten beobachtet werden (vergl. S. 2763). Dass sich wirklich Trimethylmelamin gebildet hatte, ist übrigens auch noch durch die Analyse der Platinsalze festgestellt worden. Es bildeten sich auch hier wieder die beiden schon oben erwähnten Salze. Das schwerlösliche wurde ohne Schwierigkeit beim Auskochen des Gemenges

der gleichzeitig gefällten Salze mit Wasser im reinen Zustande erhalten. Die Analyse ergab 26.13 pCt. Platin. Das Platinsalz

$$2[(C\equiv N)_3(NHCH_3)_3 . HCl]PtCl_4$$

verlangt 26.01 pCt. Es gelang aber in diesem Falle, auch das platinreichere Salz rein zu gewinnen. In einem Versuche hatten sich schöne lange Nadeln gebildet, die keine Spur von dem schwerlöslichen Salze enthielten. Die Analyse ergab 14.57 pCt. Stickstoff und 33.69 pCt. Platin. Der Formel

$$(C\equiv N)_3(NHCH_3)_3 . 2HCl . PtCl_4$$

entsprechen 14.54 pCt. Stickstoff und 33.69 pCt. Platin.

Noch verdient, bemerkt zu werden, dass das Trimethylmelamin eine sehr stabile Materie ist. Man kann es für sich längere Zeit auf 200° erhitzen, ohne dass es verändert wird. Mit Salzsäure lässt sich die Base mehrfach ohne Zersetzung eindampfen, ja selbst bei 100° längere Zeit digeriren; mit Salzsäure auf 150° erhitzt, zerfällt die Base in Methylamin und Cyanursäure.

Der Uebergang des Trimethylmelamins in Cyanursäure scheint sich nicht in einem Zuge zu vollziehen. Wahrscheinlich entstehen hier Zwischenglieder,

$$(C\equiv N)_3(NHCH_3)_2OH \quad \text{und} \quad (C\equiv N)_3NHCH_3(OH)_2,$$

welche neben Hydroxylgruppen noch Methylaminreste enthalten. Dem ersten dieser Zwischenglieder, der zweifach methylamidirten Cyanursäure, bin ich, wie weiter unten gezeigt werden soll, in einer anderen Reaction begegnet (vergl. S. 2770).

Einwirkung von Ammoniak auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid.

Aus dem letztgenannten Körper kann man durch Behandlung mit verschiedenen Aminen Melaminsubstitute der mannichfaltigsten Zusammensetzung gewinnen. Ihre Anzahl ist Legion. Ich habe nur noch eine hierher gehörige Verbindung dargestellt, deren Beschreibung sich naturgemäss an die des Trimethylmelamins anreiht.

Dimethylmelamin. Lässt man auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid statt Methylamin Ammoniak in wässeriger Lösung einwirken, so bildet sich das von der Theorie angezeigte Dimethylmelamin

$$(C\equiv N)_3(NHCH_3)_2NH_2 = C_5H_{10}N_6.$$

Die Reaction vollzieht sich mit Leichtigkeit bei 150°. Wendet man alkoholisches Ammoniak an, so bedarf es einer höheren Temperatur. Dass der ganze Chlorgehalt der behandelten Base eliminirt wird, ergab sich durch die Bestimmung des Chlors, welches bei der Zerlegung einer gewogenen Menge in der Form von Salzsäure ausgetreten war. Die dritte der bei der Analyse des zweifach methylamidirten

Cyanurchlorids angeführten Chlorbestimmungen (vgl. S. 2766) ist auf diese Weise bewerkstelligt worden.

Verdampft man die klare Lösung, welche sich in dem Digestionsrohr gebildet hat, zur Trockne, so bleibt die durch Eintritt der Amidogruppe an die Stelle von Chlor entstandene Base mit Salmiak gemischt zurück. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde die Mischung mit wenig Natronhydrat versetzt und mehrmals eingedampft. Man erhält so die freie Base mit etwas Kochsalz verunreinigt, welches durch Ausziehen mit kaltem Wasser zum grossen Theile, aber nicht vollständig, entfernt werden kann, da die Base selber in Wasser löslich ist. Sie ist eine krystallinische Substanz, welche sich in Alkohol und Aether kaum löst. Mit den Säuren bildet sie lösliche Salze, welche durch Wasser nicht gefällt werden. Von den Salzen sind das schwefelsaure und das oxalsaure etwas schwerer löslich und gut krystallisirt; ersteres erscheint in sechsseitigen Tafeln, letzteres in rhombischen Krystallen. Die Lösungen der Salze werden, da die Base in Wasser löslich ist, nicht durch Ammoniak, wohl aber durch concentrirte Natronlauge gefällt. Ein Ueberschuss derselben löst den Niederschlag nicht auf, der aber alsbald auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Aus der Bildungsweise der Base kann man nicht bezweifeln, dass hier ein Dimethylmelamin vorliegt. Ich bin aber nicht im Stande, analytische Belege dafür zu liefern. Diese Base bildet, gerade so wie das Melamin und das ihr noch näher stehende Trimethylmelamin, zwei verschiedene Platinsalze, nämlich

$$C_5H_{10}N_6, 2HCl . PtCl_4 \text{ und } 2(C_5H_{10}N_6 . HCl)PtCl_4,$$

deren Eigenschaften nicht wesentlich von einander abweichen — beide krystallisiren in büschelförmigen Nadeln — und deren gesonderte Darstellung mir nicht gelungen ist. Daher stimmten denn auch die analytischen Ergebnisse nur annähernd mit den von der Theorie geforderten Zahlen überein.

Nebenproducte, welche bei der Einwirkung des Methylamins auf Cyanurchlorid beobachtet wurden.

Das Ziel, welches man bei dem Studium der Wechselwirkung zwischen Methylamin und Cyanurchlorid im Auge hatte, war die einfachere Darstellung des Trimethylmelamins, welche in einem der vorhergehenden Paragraphen erörtert worden ist. Es konnte indessen nicht fehlen, — wie dies auch bereits angedeutet worden ist — dass bei diesem Studium einige Beobachtungen gemacht wurden, welche mit der gestellten Aufgabe nur noch in entfernterem Zusammenhange stehen. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass sich Gelegenheit bieten wird, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, so möge es mir gestattet sein,

die Ergebnisse dieser Beobachtungen an dieser Stelle parenthetisch einzuschalten.

Zweifach methylamidirte Cyanursäure. Im Vorhergehenden (vergl. S. 2767) ist bereits der eigenthümlichen Zerlegung gedacht worden, welche das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid in saurer Lösung erleidet. Schon nach kurzem Erwärmen ist das Chlor in der Form von Salzsäure ausgetreten, indem sich demselben eine Hydroxylgruppe substituirt hat. Dieselbe Umwandlung kann durch Wasser bei einer Temperatur von etwa 200° bewirkt werden. Gelegentlich der Darstellung der Base nach diesem Verfahren ist die oben erwähnte (S. 2766) zweite Chlorbestimmung ausgeführt worden. Auf die eine wie auf die andere Weise wird die Base in Form eines salzsauren Salzes gewonnen und muss aus der Lösung desselben mit Ammoniak ausgefällt werden. So erhält man einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, der sich selbst in siedendem Wasser kaum, aber doch noch hinreichend löst, um demselben eine äusserst schwache saure Reaction zu ertheilen. Die Base ist in Alkohol und Aether unlöslich, sie verträgt eine Temperatur von 250° ohne Veränderung; stärker erhitzt verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen. Die Zusammensetzung der Verbindung ergiebt sich schon durch ihre Bildung aus dem Chlorkörper. Die Formel

$$(C\equiv N)_3(NHCH_3)_2OH = C_5H_9N_5O$$

ist aber auch noch durch die Analyse eines schwerlöslichen, in schönen langen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt worden. Die Formel

$$2\,[(C_5H_9N_5O\,.\,HCl]PtCl_4$$

verlangt 19.45 pCt. Stickstoff und 27.04 pCt. Platin. Das bei 100° getrocknete Platinsalz gab bei der Analyse 19.24 pCt. Stickstoff, 27.08 und 27.11 pCt. Platin. Die erste Platinbestimmung bezieht sich auf eine durch die Einwirkung des Wassers bei hoher Temperatur, die zweite auf eine durch Abdampfen mit Salzsäure gewonnene Hydroxylverbindung.

Die zweifach methylamidirte Cyanursäure ist das schon oben (vergl. S. 2768) angeführte erste Zwischenglied zwischen dem Trimethylmelamin und der Cyanursäure. Sie bildet ihrer Zusammensetzung nach Salze sowohl mit den Säuren als auch mit den Basen. Von den Verbindungen mit Säuren, welche löslich sind und von Wasser nicht zersetzt werden, sind Chlorhydrat und Nitrat, beide wohl krystallisirbar, bei der Beschreibung der Chlorbase (vergl. S. 2767) bereits erwähnt worden. Die Fähigkeit der zweifach methylamidirten Säure, sich mit Basen zu vereinigen, erhellt, wenn dieselbe mit Natronlauge aus der sauren Lösung gefällt wird; zunächst entsteht ein weisser Niederschlag, der sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder vollständig

auflöst. Beim gelinden Verdampfen der Lösung krystallisirt das Natriumsalz in wohl ausgebildeten Prismen. Die Lösung dieses Natriumsalzes kann man auch direct aus der Chlorbase gewinnen, wenn man dieselbe mit verdünnter Natronlauge kocht. Sobald die Lösung klar geworden ist, wozu indessen längere Zeit erfordert wird, enthält sie neben Kochsalz das Natriumsalz der zweifach methylamidirten Cyanursäure. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Säure durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure gefällt. Kocht man die Chlorbase statt mit Natronhydrat mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol, so wird das Chlor eliminirt. Die Lösung bleibt in Folge des ausgeschiedenen Kochsalzes trübe, klärt sich aber sofort auf Zusatz von Wasser. Dampft man ein, so scheiden sich schöne regelmässige Prismen aus, denen sich bald Kochsalzwürfel hinzugesellen; von letzteren kann man sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen. Der neue Körper löst sich in Salzsäure und liefert ein schönes, ziemlich lösliches Platinsalz. Die salzsaure Lösung wird durch Ammoniak und durch Natronlauge gefällt; der Niederschlag ist auch in Natronlauge unlöslich. Die Base ist nicht analysirt worden; allein man wird nicht fehlgehen, wenn man sie als den Methyläther der zweifach methylamidirten Cyanursäure, als die Verbindung

$$(C\equiv N)_3\,(NHCH_3)_2\,OCH_3$$

anspricht.

Methylamidirtes-methoxylirtes Cyanurchlorid. Wie oben (S. 2766) bereits erwähnt worden ist, bleibt bei der Darstellung des zweifach methylamidirten Cyanurchlorids in der Mutterlauge neben salzsaurem Methylamin ein krystallinischer Körper. Man erhält ihn rein, wenn man die Flüssigkeit eindampft, die ausgeschiedenen Krystalle durch Waschen mit kaltem Wasser von dem Methylaminsalze trennt und mehrfach aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So gewonnen, stellt die Substanz nadelförmige, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 155° schmelzen. Die Substanz ist in Salzsäure und Salpetersäure löslich; die Lösungen werden durch Wasser nicht gefällt. Beim Verdampfen der Flüssigkeiten werden krystallisirbare, leicht lösliche Salze erhalten, aus denen die Base durch Ammoniak oder Natronhydrat unverändert wieder ausgefällt wird; der Niederschlag wird von einem Ueberschusse der Fällungsmittel nicht wieder aufgelöst. In der salzsauren Lösung der Base wird weder durch Platin-, noch durch Goldchlorid ein Niederschlag hervorgebracht.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Base gab Zahlen, welche auf eine Verbindung

$$(C\equiv N)_3(NHCH_3)(OCH_3)Cl = C_5H_7N_4OCl$$

schliessen lassen.

	Theorie		Versuch		
C_5	60	34.39	34.60	—	—
H_7	7	4.01	4.31	—	—
N_4	56	32.09	—	31.66	—
O	16	9.17	—	—	—
Cl	35.5	20.34	—	—	20.32
	174.5	100.00			

Die Bildung eines solchen Körpers wird verständlich, wenn man sich erinnert, dass das Methylamin in methylalkoholischer Lösung auf das Cyanurchlorid zur Wirkung gelangte.

$$(C\equiv N)_3Cl_3 + CH_3NH_2 + CH_3OH = (C\equiv N)_3(NHCH_3)(OCH_3)Cl + 2HCl.$$

Die oben angeführte Chlorbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass man die Base im Einschlussrohre mit Wasser auf 200° erhitzte, wobei sie sich in Methylamin, Methylalkohol (?), Salzsäure und Cyanursäure spaltete. Der experimentale Nachweis des Methylalkohols ist indessen nicht geführt worden.

Bemerkenswerth ist es, dass, während die zweifach methylamidirte Chlorbase das Chlor schon beim Eindampfen der salzsauren Lösung entlässt, der vorliegende Körper mit Säuren zum Sieden erhitzt werden kann, ohne sich seines Chlors zu begeben.

Einwirkung des Dimethylamins auf den Sulfocyanursäuremethyläther und auf das Cyanurchlorid.

Es schien von Interesse, zumal im Hinblick auf die weiter unten zu erörternde Frage nach der Constitution des Melamins, das Verhalten auch eines secundären Amins zu dem Methyläther in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Zunächst sind einige Versuche mit dem Dimethylamin angestellt worden. Die Theorie stellt hier die Verbindungen

$$(C\equiv N)_3(SCH_3)_2N(CH_3)_2, \quad (C\equiv N)_3SCH_3[N(CH_3)_2]_2,$$
$$(C\equiv N)_3[N(CH_3)_2]_3$$

in Aussicht, allein es hätte kaum ein Interesse geboten, die beiden ersten Verbindungen darzustellen. Die Versuchsbedingungen wurden daher alsbald so gewählt, dass man die Bildung der tertiären Base, des hexamethylirten Melamins erwarten durfte, d. h. man digerirte die Mischung bei einer Temperatur von 200 bis 220°. Beim Oeffnen der Röhren entwickelte sich reichlich Methylmercaptan, allein die im Rückstande verbleibenden Basen enthielten gleichwohl noch Schwefel, der ihnen auch nicht völlig entzogen werden konnte, als das Reactionsproduct zum zweiten und selbst zum dritten Male mit Dimethylamin eingeschlossen

wurde. Angesichts dieser Schwierigkeiten schien es angezeigt, dem gesuchten Körper auf einem anderen Wege nachzugehen. Derselbe musste auch, und wahrscheinlich viel leichter, durch die Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid und Dimethylamin erhalten werden. Der Versuch hat diese Erwartung in erwünschter Weise bestätigt.

Tertiäre Dimethylamidobase, Hexamethylmelamin. Zur Vermeidung eines Zwischenkörpers

$$(C\equiv N)_3[N(CH_3)_2]_2Cl,$$

auf welchen man nach den Erfahrungen mit dem Methylamin bei der Behandlung von Cyanurchlorid mit wässerigem Dimethylamin gefasst sein musste, liess man das Amin in Form seines salzsauren Salzes auf das Chlorid einwirken. Gleiche Gewichtsmengen salzsauren Dimethylamins und Cyanurchlorids wurden mit einander verrieben, und die Mischung schnell, um die Anziehung von Feuchtigkeit möglichst auszuschliessen, in einer Probirröhre über freiem Feuer zum Schmelzen erhitzt. Es empfiehlt sich, in kleinem Massstabe zu arbeiten; bei meinen Versuchen wurden in der Regel 4—5 g der Mischung angewendet. Man erhitzt, so lange sich Salzsäure entwickelt, wobei in den oberen Theil der Röhre etwas Cyanurchlorid sublimirt, welches man wiedergewinnen kann. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand in der Probirröhre enthält das gebildete hexamethylirte Melamin in der Form seines salzsauren Salzes. Dieses wird in siedendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit zur Entfernung unlöslicher Nebenproducte filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Der nur schwach krystallinische Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöst, liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schöne Nadeln, welche bei 171—172^0 schmelzen. Das Hexamethylmelamin ist eine wohlcharakterisirte Base, welche sich in den Säuren auflöst; auf Wasserzusatz fällt sie nicht wieder aus. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen in langen, dünnen Nadeln krystallisirenden, in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslichen Niederschlag. Das Goldsalz hat ähnliche Eigenschaften; in Wasser ist es noch schwerer, in Alkohol etwas leichter löslich.

Da über die Zusammensetzung der Verbindung kein Zweifel obwalten konnte, so durfte man sich mit einer Stickstoffbestimmung begnügen. Für diese Bestimmung wurde die Substanz bei 100^0 getrocknet, bei welcher Temperatur sie indessen bereits zu sublimiren beginnt. Es wurden 40.25 pCt. Stickstoff gefunden. Die Verbindung

$$(C\equiv N)_3[N(CH_3)_2]_3 = C_9H_{18}N_6$$

enthält 40.00 pCt.

Das oben erwähnte Platinsalz gab 23.04 pCt. Platin. Der Formel

$$2(C_9H_{18}N_6 \,.\, HCl)PtCl_4$$

entsprechen 23.46 pCt.

Das Hexamethylmelamin kann man auch erhalten, wenn man Cyanurchlorid statt mit salzsaurem Dimethylamin, mit salzsaurem Trimethylamin behandelt. Es entwickelt sich alsdann statt Salzsäure Chlormethyl:

$$(C \equiv N)_3 Cl_3 + 3[(CH_3)_3N] = (C \equiv N)_3[N(CH_3)_2]_3 + 3CH_3Cl.$$

Der Versuch wurde im Uebrigen genau so ausgeführt, wie bei der Darstellung der Verbindung aus Dimethylamin. Das so gewonnene Hexamethylmelamin wurde durch die Schmelzpunktbestimmung mit dem aus Dimethylamin erzeugten identificirt.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 200° zerfällt das Hexamethylmelamin in Cyanursäure und Dimethylamin. Da es, wie weiter unten erhellen wird, von Interesse war, die Rückbildung des Dimethylamins durch eine Zahl festzustellen, so wurde das zurückgewonnene Dimethylamin in das charakteristisch krystallisirende Platinsalz verwandelt, welches bei der Analyse 38.85 pCt. Platin hinterliess. Das Dimethylaminplatinchlorid enthält 38.95 pCt.

Einwirkung des Aethylamins auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

Sie verläuft im Wesentlichen gerade so wie die analogen Reactionen mit Ammoniak und Methylamin. Die Aethylabkömmlinge sind früher studirt worden, als die entsprechenden Verbindungen in der Methylreihe: daher die etwas eingehendere analytische Behandlung der Aethylkörper.

Primäre Aethylamidobase. Sie entsteht unter Abspaltung von Methylmercaptan, wenn man den Sulfocyanursäuremethyläther mit einer alkoholischen Aethylaminlösung sechs Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine krystallinische Masse, vorzugsweise aus der primären Base bestehend, der aber schon etwas von der secundären beigemischt sein kann. Um erstere rein zu erhalten, löst man die Krystalle in wenig concentrirter Salzsäure auf; Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt die primäre Base in Krystallen, welche in siedendem Wasser schwer, in kaltem Alkohol leicht löslich sind; aus siedendem, verdünntem Alkohol werden beim Erkalten glänzende Nadeln erhalten, welche bei 114° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel

$$(C \equiv N)_3(SCH_3)_2NHC_2H_5 = C_7H_{12}N_4S_2$$

entsprechen:

	Theorie		Versuch
C_7	84	38.89	38.78
H_{12}	12	5.56	5.96
N_4	56	25.92	—
S_2	64	29.63	—
	216	100.00	

Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein in Prismen krystallisirendes Salz von der Formel

$$2(C_7H_{12}N_4S_2 . HCl)PtCl_4,$$

welches 23.12 pCt. Platin enthält; gefunden wurden 23.28 pCt.

Secundäre Aethylamidobase. Wird der Sulfocyanursäuremethyläther mit einer alkoholischen Aethylaminlösung mehrere Stunden lang auf 140° erhitzt, so entsteht vorwaltend die secundäre Base; es bilden sich aber gleichzeitig auch die beiden anderen, und die Trennung ist nicht leicht; sie gelingt noch am besten, wenn man das Reactionsproduct nach dem Verjagen des Mercaptans mit viel Wasser auskocht, welches die Triamidobase etwas leichter löst. Der so erhaltene Rückstand wird mit einer grösseren Menge höchst verdünnter Salzsäure (½ procentiger) ausgezogen, in welcher sich die secundäre Base löst, während die primäre zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und eingedampft, und der Rückstand, nachdem der Salmiak durch kaltes Wasser entfernt ist, mit Alkohol aufgenommen, dem man siedendes Wasser bis zur Trübung zusetzt. Nach längerem Stehen bilden sich Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83—84°. Des Oefteren muss diese Operation, um eine reine Substanz zu erhalten, wiederholt werden.

Die Zusammensetzung der Diäthylamidobase ist durch die Stickstoffbestimmung ermittelt worden. Die Formel

$$(C \equiv N)_3 SCH_3 (NC_2H_5H)_2 = C_8H_{15}N_5S$$

erheischt 32.86 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 32.51 pCt.

Das salzsaure Salz der Base ist krystallinisch, ausserordentlich löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether; die alkoholische Lösung wird von Aether gefällt. Das Nitrat ist schwerer löslich und gut krystallisirbar. Das Oxalat bildet feine, sehr lösliche Nadeln. Das Sulfat konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das Platinsalz ist sehr schwer löslich und fällt aus heissen, verdünnten Lösungen in feinen Nadeln; das Goldsalz scheidet sich als Oel aus, welches allmählich zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Auch ein krystallinisches Doppelsalz mit Zinnchlorid ist beobachtet worden.

Tertiäre Aethylamidobase, Triäthylmelamin. Sie kann sowohl aus dem Sulfocyanursäuremethyläther, als auch aus dem Cyanurchlorid gewonnen werden. Um sie auf erstere Weise zu erhalten, muss der Aether längere Zeit mit einer starken, wässerigen Lösung von Aethylamin auf 180—200° erhitzt werden. Man erkennt, dass die Umsetzung vollendet ist, wenn das Reactionsproduct nach dem Verjagen des Mercaptans keinen Schwefel mehr enthält.

Bequemer ist die Darstellung aus Cyanurchlorid. Was diese anlangt, so darf ich auf das, was bezüglich der analogen Reaction in

der Methylreihe gesagt worden ist, verweisen (vergl. S. 2767). Ich will indessen noch besonders bemerken, dass auch den Zwischenkörpern die nöthige Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Die weisse, in erster Linie durch die Einwirkung von Aethylamin auf Cyanurchlorid entstehende Verbindung

$$(C \equiv \equiv N)_3 (NHC_2H_5)_2Cl$$

ist zwar selbst nicht analysirt worden, allein man hat sie durch Auflösen in Salzsäure in das schön krystallisirte Salz der entsprechenden Hydroxylverbindung

$$(C \equiv \equiv N)_3 (NHC_2H_5)_2OH . HCl$$

umgewandelt, und dessen Zusammensetzung durch Analyse seines Platinsalzes

$$2[(C \equiv \equiv N)_3 (NHC_2H_5)_2OH . HCl] PtCl_4$$

festgestellt (Theorie 25.09, Versuch 25.16).

Hat man das Zwischenproduct dargestellt — was nicht eigentlich nothwendig ist —, so kann man dasselbe durch einen Ueberschuss stark alkoholischer Aethylaminlösung in wenigen Stunden schon bei 100° in Triäthylmelamin überführen. Man verjagt das überschüssige Aethylamin und dampft zur Syrupconsistenz ein. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird das salzsaure Aethylamin ausgezogen; das zurückbleibende dickflüssige Triäthylmelamin erstarrt alsbald zu einer schwach krystallinischen Masse. Man löst in Alkohol und versetzt die Lösung mit siedendem Wasser bis zur milchigen Trübung. Beim langsamen Erkalten scheiden sich schöne Prismen vom Schmelzpunkte 73—74° aus.

Das Triäthylmelamin ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Aus diesen Lösungen krystallisirt es aber nur mit Schwierigkeit, selbst bei freiwilliger Verdunstung bilden sich gewöhnlich nur undeutliche Krystallmassen. Die einfachen Salze des Triäthylmelamins sind ausserordentlich löslich und mit Ausnahme des Chlorhydrats kaum krystallisirbar. Das Platinsalz dagegen bildet schwer lösliche, lange, feine Nadeln. Das Goldsalz fällt als Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Mit Silbernitrat entsteht in der verdünnten alkoholischen Lösung der Base ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadeln abscheidet.

Von den folgenden Analysen beziehen sich die Stickstoffbestimmung im Triäthylmelamin und die erste Platinbestimmung auf die aus Cyanurchlorid, die zweite Platinbestimmung und die Silberbestimmungen auf die aus dem Sulfocyanursäuremethyläther dargestellte Base.

Der Formel

$$(C \equiv \equiv N)_3 (NHC_2H_5)_3 = C_9H_{18}N_6$$

entsprechen 40.00 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 40.44 pCt.

Das Platinsalz

$$2(C_9H_{18}N_6 . HCl)PtCl_4$$

enthält 31.41 pCt. Platin; die Analyse gab 31.60 und 31.35 pCt.

Das Silbersalz hat die Formel

$$2(C_9H_{18}N_6)AgNO_3 = C_{18}H_{36}N_{13}O_3Ag.$$

	Theorie		Versuch		
C_{18}	216	36.61	36.83	—	—
H_{36}	36	6.10	6.47	—	—
N_{13}	182	30.85	—	—	—
O_3	48	8.14	—	—	—
Ag	108	18.30	—	18.48	18.00
	590	100.00.			

Das für die beiden Silberbestimmungen verwendete Salz stammte aus zwei Darstellungen. Das Triäthylmelamin ist eine sehr stabile Base; die salzsaure Lösung kann lange gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt; auch durch mehrstündige Digestion im Einschlussrohre bei 100° erleidet sie keine Veränderung. Mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 150° erhitzt, liefert das Triäthylmelamin, ebenso wie die primäre und secundäre Base, Cyanursäure und Aethylamin, denen sich bei der Umbildung der zuletzt genannten beiden Basen Methylmercaptan hinzugesellt.

Einwirkung von Diäthylamin auf den Sulfocyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid.

Bei der Einwirkung von Diäthylamin auf den Sulfocyanursäureäther konnte trotz längerer Digestion bei hochgesteigerter Temperatur die schwefelfreie Base nicht erhalten werden. Man war also auf das Cyanurchlorid angewiesen. Da das Diäthylamin im wasserfreien Zustande zur Verfügung stand, so lag kein Grund vor, wie dies bei dem Dimethylamin der Fall war, die Base in Form ihres Chlorhydrats in Anwendung zu bringen. Die Reaction ist indessen eine äusserst heftige, und es war daher angezeigt, die Base tropfenweise auf stark abgekühltes, gepulvertes Cyanurchlorid fliessen zu lassen, so lange sich noch Wärmeentwickelung wahrnehmen liess. Die Masse wurde alsdann über freier Flamme erhitzt, bis alle Salzsäure entfernt war.

Hexäthylmelamin. Lässt man, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, das Reactionsproduct erkalten, so bleibt ein brauner, von zerfliesslichen Blättern salzsauren Diaethylamins durchsetzter Teig zurück. Bei Behandlung des Productes mit Wasser scheidet sich alsbald ein braunes Oel aus, indem das salzsaure Diaethylamin in Lösung geht. Auf Zusatz von Salzsäure löst sich das Oel wieder auf, welches also

das freie Hexäthylmelamin darstellt. Die Base ist auch in Alkohol löslich, aber alle Versuche, sie aus Alkohol oder Aether zum Krystallisiren zu bringen, sind fehlgeschlagen, so dass es schliesslich angezeigt erschien, die Zusammensetzung

$$(C\equiv N)_3[N(C_2H_5)_2]_3 = C_{15}H_{30}N_6$$

durch die Analyse des Platin- und des Goldsalzes festzustellen, welche man gut krystallisirt erhält, wenn man der heissen Lösung des Chlorhydrats vor der Fällung mit Platin beziehungsweise Goldchlorid etwas Alkohol zufügt.

Das in derben Krystallen ausfallende, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Platinsalz hat die Zusammensetzung:

$$2(C_{15}H_{30}N_6 . HCl)PtCl_4,$$

welcher 19.51 pCt. Platin entsprechen; in dem bei 100^0 getrockneten Platinsalze wurden 19.59 pCt. gefunden.

Das Goldsalz bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Die Formel

$$C_{15}H_{30}N_6 . HCl . AuCl_3$$

verlangt 31.07 pCt. Gold, während der Versuch mit dem bei 100^0 getrockneten Salze 31.10 pCt. ergeben hat.

Mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 150^0 erhitzt, spaltet sich das Hexaethylmelamin in Diäthylamin und Cyanursäure.

Einwirkung des Amylamins auf den Sulfocyanursäuremethyläther.

Man hat sich nur überzeugen wollen, dass auch die Amine der höheren Reihen noch mit dem Aether in Wechselwirkung treten.

Primäre Amylamidobase. Sie entsteht leicht durch Digeriren des Aethers mit alkoholischem Amylamin bei 100^0. Das Reactionsproduct wird nach dem Verjagen des Mercaptans in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem sich die Base beim Erkalten in seideglänzenden, büschelweise gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 96^0 ausscheidet. Sie löst sich leicht in Salzsäure auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Die Formel der Base

$$(C\equiv N)_3(SCH_3)_2NHC_5H_{11} = C_{10}H_{18}N_4S_2$$

ist durch eine Elementaranalyse festgestellt worden. Die Theorie verlangt 46.51 pCt. Kohlenstoff und 6.99 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 46.86 pCt. Kohlenstoff und 7.35 pCt. Wasserstoff.

Die Base wird von concentrirter Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt; jedenfalls entwickelten sich reichliche Mengen von Methylmercaptan, als bei dem Versuche, ein Platinsalz

zu gewinnen, die salzsaure Lösung der Base eine Zeit lang stehen geblieben war. Diese Zersetzung ist wohl der Grund, weshalb ein Platinsalz der Amylbase nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung des Piperidins auf den Sulfocyanursäure-methyläther.

Das Verhalten des Sulfocyanursäuremethyläthers gegen secundäre Amine ist eigentlich bereits hinreichend durch die Versuche mit Dimethylamin und Diäthylamin gekennzeichnet. Es schien gleichwohl von Interesse, die Einwirkung auch eines secundären Monamins mit einem zweiwerthigen Atomcomplex auf den Aether zu studiren. Für diesen Zweck bot Piperidin das geeignetste Material.

Ich habe mich nicht dabei aufgehalten, die primäre piperidylamidirte Base darzustellen, sondern bin zufrieden gewesen, die Existenz der secundären und tertiären durch ein Paar Versuche darzulegen.

Secundäre Base. Durch Erhitzen des Methyläthers mit Piperidin während fünf Stunden auf 200° wird ein dickes Oel erhalten, welches nach dem Abdunsten des anhaftenden Methylmercaptans allmählich krystallinisch erstarrt. Diese Krystallmasse wird mit Wasser ausgekocht, um noch etwaige Spuren von Piperidin hinwegzunehmen, und sodann aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise farblose Krystalle, welche bei 106—107° schmelzen. Die Base löst sich leicht in Salzsäure und liefert mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz. Mit Goldchlorid entsteht eine harzige Fällung.

Die Zusammensetzung der secundären Base wurde durch Bestimmung des Stickstoffs und des Schwefels in der bei 100° getrockneten Substanz festgestellt; gefunden wurden 24.49 pCt. Stickstoff und 10.45 pCt. Schwefel. Die Formel

$$(C \equiv N)_3 S CH_3 (N C_5 H_{10})_2 = C_{14} H_{23} N_5 S$$

verlangt 23.89 pCt. Stickstoff und 10.92 pCt. Schwefel.

Das bereits erwähnte Platinsalz hat die Zusammensetzung:

$$2[C_{14} H_{23} N_5 S . HCl] Pt Cl_4$$

und enthält 19.74 pCt. Platin; gefunden wurden 19.74 pCt.

Tertiäre Base, Tripiperidylmelamin. Erhitzt man die Mischung von Sulfocyanursäuremethyläther mit Piperidin statt auf 200°, wie für die Darstellung der secundären Base, auf eine Temperatur von 250°, so wird der ganze Schwefelgehalt des ersteren in der Form von Methylmercaptan eliminirt, und man erhält nach dem Aufkochen des Röhreninhalts mit Wasser zur Entfernung flüchtiger Producte eine zähe, harzige Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Durch Auflösen in siedendem Alkohol wird die Base in kleinen Nadeln gewonnen,

welche bei 213° schmelzen. Von Säuren wird sie leicht gelöst; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen schwerlöslichen, gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Goldchlorid eine harzige Fällung. Behufs Feststellung der Zusammensetzung der tertiären Base wurde der Stickstoff in derselben bestimmt. Der Versuch ergab 25.88 pCt. Der Formel

$$(C \equiv N)_3(NC_5H_{10})_3 = C_{18}H_{30}N_6$$

entsprechen 25.45 pCt. Stickstoff. Das Platinsalz

$$2[C_{18}H_{30}N_6 . HCl]PtCl_4$$

enthält 18.18 pCt. Platin; gefunden wurden 18.23 pCt.

Mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, zerfällt sowohl die secundäre wie die tertiäre Piperidylbase in Piperidin und Cyanursäure.

Einwirkung des Anilins auf den Sulfocyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid.

Hier will ich nur bemerken, dass in beiden Reactionen das von der Theorie in Aussicht gestellte Triphenylmelamin

$$(C \equiv N)_3(NHC_6H_5)_3$$

erhalten worden ist. Versuche über aromatische Melamine, welche ich der Gesellschaft demnächst mitzutheilen hoffe, haben Ergebnisse geliefert, bei deren Darlegung ich nothwendig auf diesen Körper zurückzukommen haben werde. Es scheint daher angezeigt, für den Augenblick auf eine nähere Erörterung des in den angeführten Reactionen gebildeten Triphenylmelamins zu verzichten.

Einwirkung des Diphenylamins auf das Cyanurchlorid.

Aus den eben angeführten Gründen soll an dieser Stelle auch nicht mehr mitgetheilt werden, als dass aus der Wechselwirkung zwischen den in der Ueberschrift genannten Verbindungen in der That das von der Theorie versprochene Hexaphenylmelamin

$$(C \equiv N)_3[N(C_6H_5)_2]_3$$

mit Leichtigkeit erhalten wird.

Nachschrift.

Die vorliegende Abhandlung war bereits gesetzt, als mir in dem letzten, am 26. October ausgegebenen Hefte der »Berichte« (S. 496 Ref.) ein Referat aus den Verhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften (*Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar* Bd. X, No. 6 und 7) über eine Reihe schöner Untersuchungen von

Hrn. Peter Claësson zu Gesicht kam, welches mir zeigt, dass ich in einem Theile meiner Versuche, in denen, welche das Cyanurchlorid angehen, mit dem ausgezeichneten schwedischen Forscher auf demselben Arbeitsgebiete zusammengetroffen bin.

Angesichts der früheren Veröffentlichung des Hrn. Peter Claësson will ich nur noch bemerken, dass der Ausgangspunkt meiner bereits im letzten Sommersemester angestellten Versuche die am 22. Juli der Gesellschaft vorgelegte Arbeit über die Sulfocyanursäure gewesen ist, an deren Schlusse[1]) einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über die Einwirkung von Aminen auf den Sulfocyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid besonders gedacht wird.

Berlin, 30. October 1885. A. W. Hofmann.

---

542. A. W. Hofmann: Ueber die den Alkylcyanamiden entstammenden alkylirten Isomelamine und über die Constitution des Melamins und der Cyanursäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXVI; vorgetragen vom Verfasser.]

Durch die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche habe ich eine Reihe alkylirter Basen kennen gelehrt, welche sich ungezwungen dem Melamin unterordnen, obwohl sie aus demselben noch nicht dargestellt worden sind. Alle diese Basen, ebenso wie das Melamin selber, entstammen dem Sulfocyanursäuremethyläther, über dessen Constitution kein Zweifel obwaltet. Sie entstehen einfach, indem eine oder mehrere Amidgruppen, oder Substitute derselben, für einen oder mehrere Mercaptanreste in den Aether eintreten; auch habe ich kein Bedenken getragen, die ganze Reihe als Amidverbindungen anzusprechen. Mit dieser Auffassung stimmt auch die Wahrnehmung überein, dass sich viele derselben ebenso leicht, wenn nicht leichter, aus dem Cyanurchlorid bilden, indem man die Chloratome durch Amidgruppen ersetzt.

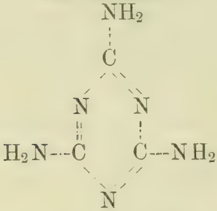
Bezüglich der Constitution des Melamins selber sind indessen die Ansichten der Chemiker getheilt geblieben. Liebig[2]), in der

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2207.

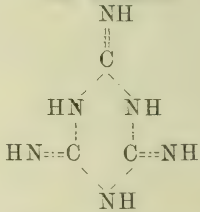
[2]) Liebig a. a. O.

grossen Abhandlung über einige Stickstoffverbindungen, welcher wir die erste Kenntniss des Melamins verdanken, betrachtet diese Base als eine Amidverbindung, und dieser Ansicht huldigen wohl die meisten Chemiker. Neuerdings sind aber mehrfach Stimmen laut geworden, welche sich für eine imidartige Structur derselben ausgesprochen haben. Die einander gegenüber stehenden Auffassungen spiegeln sich in folgenden graphischen Formeln:

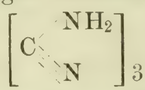
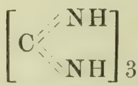
Amidformel des Melamins



Imidformel des Melamins

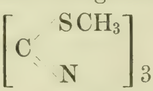
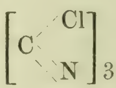


Diese Formeln mögen im Folgenden durch die knapperen, kaum minder durchsichtigen Ausdrücke

 und 

wiedergegeben werden, welche überdies den Vorzug haben, dass sie sich den in der vorhergehenden Abhandlung bereits gebrauchten anschmiegen.

Betrachtet man die Bildung der in dieser Abhandlung beschriebenen Melamine nochmals unter Berücksichtigung dieser beiden Ansichten über die Structur des Melamins, so ist nicht zu verkennen, dass sich der Uebergang eines Aethers oder eines Chlorids von der Zusammensetzung beziehungsweise

 und 

unter dem Einflusse des Ammoniaks oder der Amine einerseits in Mercaptan oder Salzsäure, andererseits in Melamine weit einfacher erklärt, wenn man dem Melamin die erstere, als wenn man ihm die letztere Structur zuschreibt. Ohne bedenkliche Atomumlagerungen können Melamine der letzten Gattung aus dem Sulfocyanursäureäther oder dem Cyanurchlorid gar nicht zu Stande kommen. Welche Verschiebungen hier eintreten müssen, giebt sich am besten zu erkennen, wenn man die Melaminbildung durch secundäre Amine näher ins Auge fasst. Da in so gebildeten Basen, wenn man sie von einem imidartig construirt gedachten Melamin ableitet, die sechs Alkyle, welche den Wasserstoff in den sechs Imidgruppen ersetzen, von nicht mehr als drei Moleculen secundären Amins geliefert werden, so kann sich

die Reaction nur vollziehen, indem sich eine Alkylgruppe des Amins von dem Stickstoffatome desselben loslöst, um sich mit einem anderen Stickstoffatome zu vereinigen. Bei der Zerlegung eines solchen sechsfach alkylirten Melamins unter Mitwirkung des Wassers würde sich — sollte man annehmen — auf der einen Seite ein *Alkylcyanurat*, auf der anderen ein *primäres Alkylamin* erzeugen. Der Versuch hat aber gezeigt, dass unter gleichzeitiger Ausscheidung von *Cyanursäure* das *secundäre Alkylamin*, welches als Ausgangspunkt gedient hat, zurückgebildet wird.

Das dem Dimethylamin entstammende sechsfach methylirte Melamin würde die Zusammensetzung

$$\left[C\begin{matrix}\diagup NCH_3\\ \diagdown NCH_3\end{matrix}\right]_3$$

besitzen und sollte unter dem Einflusse des Wassers in *Methylcyanurat* und in *Methylamin* zerfallen. In Wirklichkeit entsteht aber neben *Cyanursäure* wieder *Dimethylamin*, (vergl. S. 2774) und es bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die Methylgruppe, welche sich bei der Bildung des sechsfach methylirten Melamins von ihrem Stickstoffatome getrennt hatte, bei der Zerlegung wieder zu diesem Stickstoffatome zurückkehrt.

Lässt man die Melaminbildung durch secundäre Amine erfolgen, in denen, wie in dem Piperidin und Coniin zweiwerthige Atomgruppen functioniren, so stösst man auf ähnliche Schwierigkeiten. Bei der Bildung eines Piperidinabkömmlings von der Formel

$$\left[C\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ \diagdown N\diagup\end{matrix}(C_5H_{10})^{II}\right]_3$$

muss sich die zweiwerthige Atomgruppe C_5H_{10}, welche noch eben mit ihrer ganzen Atombindekraft an *einem* Atom Stickstoff haftete, bei ihrer Einfügung in das Melaminmolecul alsbald dazu verstehen, *zwei* Stickstoffatome zu verketten, um sich im nächsten Augenblick bei der Spaltung des Körpers in Piperidin und Cyanursäure wieder mit *einem* Atom Stickstoff zu begnügen. Man sieht, dass, wer dem Melamin die Imidformel vindicirt, nicht ohne die Annahme mehrfacher, ziemlich umständlicher Verschiebungen fertig wird. Wie einfach und ungezwungen erklären sich dagegen alle diese Bildungen, alle diese Zersetzungen, wenn man den genannten Körpern den Charakter von Amidverbindungen beilegt!

Melamin	Hexamethylmelamin	Tripiperidylmelamin
$\left[C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N\end{matrix}\right]_3$	$\left[C\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2\\ \diagdown N\end{matrix}\right]_3$	$\left[C\begin{matrix}\diagup N(C_5H_{10})^{II}\\ \diagdown N\end{matrix}\right]_3$

In der That, hätte man das Melamin und die Alkylmelamine nur auf dem vorstehend verzeichneten Wege erhalten, so wäre es wohl Keinem eingefallen, diese Körper anders aufzufassen, als wie dies oben geschehen ist.

Dafür nun aber, dass zum wenigsten die aus dem Sulfocyanursäuremethyläther und dem Cyanurchlorid entstehenden alkylirten Melamine einem Amidmelamin zugehören, lässt sich ein Grund geltend machen, dessen Triftigkeit man nicht beanstanden wird. Alkylmelamine, welche einem Imidmelamin entsprechen, können auf anderem Wege gewonnen werden; mehrere derselben sind in der That bereits bekannt. Diese Körper liefern, wie der Versuch gelehrt hat, keine Cyanursäure, sondern verwandeln sich unter Abspaltung von Ammoniak in die betreffenden Alkylcyanurate.

Alkylirte Isomelamine.

Schon vor Jahren habe ich gezeigt[1]), dass sich derartige Verbindungen mit Leichtigkeit aus den monoalkylirten Sulfoharnstoffen erzeugen lassen. Aus diesen Verbindungen entstehen zunächst monoalkylirte Cyanamide, welche sich schnell zu trialkylirten Melaminen polymerisiren. Die Versuche sind in der Methyl-, Aethyl- und Phenylreihe mit gleichem Erfolge ausgeführt worden. Ich habe dieselben gelegentlich der vorliegenden Arbeit wiederholt und die aus den Sulfoharnstoffen erhaltenen Verbindungen etwas eingehender studirt, als dies früher geschehen war.

Trimethylirtes Isomelamin. Diese Verbindung ist bereits in einer früheren Mittheilung[2]) flüchtig erwähnt worden. Der Monomethylsulfoharnstoff, welcher neuerdings zu ihrer Darstellung diente, war durch Einwirkung des Ammoniaks auf das bei der Polymerisirung des Sulfocyanmethyls als Nebenproduct auftretende Methylsenföl bereitet worden. Das so gewonnene Senföl enthält noch etwas unverändertes Sulfocyanmethyl, sowie kleine Mengen anderer Producte. Um den Methylsulfoharnstoff daraus zu erhalten, muss man die Mischung mit concentrirtem Ammoniak schütteln, wobei sie sich stark erwärmt. Wenn die Flüssigkeit nach dem Erkalten nicht mehr nach Senföl riecht, so wird, nachdem die nicht gelösten Oele durch ein nasses Filter schnell entfernt sind, die ammoniakalische Flüssigkeit sofort eingedampft. Der Harnstoff bleibt in diesem Falle alsbald vollkommen weiss und bei 120° schmelzend zurück. Lässt man die ammoniakalische Flüssigkeit längere Zeit stehen, so färbt sie sich tief braunroth, und der Harnstoff ist dann nur schwer zu reinigen.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 602.

[2]) Hofmann, diese Berichte III, 264.

Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs kann mittelst Bleioxyd oder Quecksilberoxyd in wässeriger oder alkoholischer Lösung bewerkstelligt werden; bei den in letzter Zeit angestellten Versuchen hatte ich zunächst mit Quecksilberoxyd und gewöhnlichem Alkohol gearbeitet. Wird die so gewonnene Lösung nach vollständiger Entschwefelung eingedampft, so krystallisirt bald, aus dem in erster Linie gebildeten Methylcyanamid durch Umsetzung und Polymerisation entstanden, etwas trimethylirtes Isomelamin aus. Man gewinnt indessen auf diese Weise keineswegs eine der Theorie entsprechende Ausbeute, insofern sich gleichzeitig verschiedene harzartige Producte bilden, welche in der alkoholischen Mutterlauge verbleiben und einen nicht unerheblichen Theil der Base zurückhalten. Die Bildung dieser harzigen Producte kann jedoch beschränkt, ja fast vermieden werden, wenn man die Gegenwart von Wasser bei der Entschwefelung sorgfältig ausschliesst, d. h. mit trocknem Quecksilberoxyd in absolutem Alkohol arbeitet. Jedenfalls wird durch den Ausschluss des Wassers eine ungleich befriedigendere Ausbeute gewonnen.

Das trimethylirte Isomelamin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die Lösungen haben eine entschieden alkalische Reaction. In Aether löst sich die Base nicht auf; die alkoholische Lösung wird von Aether krystallinisch gefällt. Aus concentrirter wässeriger oder alkoholischer Lösung scheiden sich wohlausgebildete Nadeln aus, welche bei 179^0 schmelzen und gleichzeitig sublimiren. Diese Sublimation beginnt schon wenige Grade über 100^0.

Seitdem ich die Base zuerst durch Entschwefelung des Monomethylsulfoharnstoffs erhielt, ist dieselbe von Baumann[1]) auch durch Polymerisirung von auf anderem Wege gebildetem Methylcyanamid gewonnen worden. Baumann fand bei dieser Gelegenheit, dass sie mit 3 Mol. Wasser krystallisirt, eine Beobachtung, welche ich bestätigen kann. Die 3 Mol. Wasser entweichen schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Der beobachtete Wasserverlust betrug 24.04 pCt. Der Theorie nach hätten 24.32 pCt. gefunden werden sollen. Bei 100^0 getrocknet hat das Trimethylmelamin die Zusammensetzung:

$$(C{\equiv}NCH_3)_3(NH)_3 = C_6H_{12}N_6.$$

	Theorie		Versuch	
C_6	72	42.80	43.10	—
H_{12}	12	7.14	7.28	—
N_6	84	50.06	—	49.44
	168	100.00		

[1]) Baumann, diese Berichte VI, 1372.

Löst man die trimethylirte Base in concentrirter Salzsäure unter gelindem Erwärmen, so scheiden sich schon nach kurzer Frist schöne, prismatische Krystalle eines Chlorhydrates aus. Die Lösung dieses Salzes liefert mit Platin- und Goldchlorid schöne, in Nadeln krystallisirende Verbindungen. Für das Platinsalz

$$(C \equiv NCH_3)_3(NH)_3 \,.\, 2HCl \,.\, PtCl_4,$$

wurden 33.62 und 33.50 pCt. Platin gefunden, während die Theorie 33.69 pCt. verlangt.

Das Goldsalz hat die Zusammensetzung:

$$(C \equiv NCH_3)_3(NH)_3 \,.\, 2HCl \,.\, 2AuCl_3,$$

welcher 46.46 pCt. Gold entsprechen, der Versuch ergab 46.46 pCt.

Wird das Isotrimethylmelamin einige Stunden lang mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, so zerlegt es sich vollständig in Ammoniak und Isocyanursäuremethyläther, welcher durch sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften, zumal aber durch den bei 177° beobachteten Schmelzpunkt mit der Wurtz'schen Verbindung identificirt wurde. Schon längeres Kochen mit Salzsäure unter gewöhnlichem Druck oder mehrmaliges Abdampfen der Lösung genügt, die Umbildung zu bewerkstelligen. Man erkennt hierbei, dass sich die Wandlung nicht in einem Zuge vollzieht. Zwischen Amin und Aether liegen noch die beiden Verbindungen

$$(C \equiv NCH_3)_3(NH)_2O \quad \text{und} \quad (C \equiv NCH_3)_3(NH)O_2.$$

Ich habe versucht, diese Zwischenglieder zu isoliren, und es ist mir dies auch wenigstens mit dem zweiten derselben gelungen. Versetzt man eine frisch in der Kälte bereitete Lösung von Isotrimethylmelamin in Salzsäure mit Platinchlorid, so entsteht das schöne, nadelförmig krystallisirende Platinsalz der Base, welches oben erwähnt worden ist. Lässt man die salzsaure Lösung dagegen einige Stunden lang stehen oder hält man sie einige Augenblicke im Sieden, so fallen alsbald auf Zusatz von Platinchlorid die wohlbekannten Octaëder von Platinsalmiak. In der Flüssigkeit ist nunmehr neben 2 Mol. Salmiak das salzsaure Salz des zweiten Zwischengliedes vorhanden, welches man ohne Schwierigkeit in Form eines in schönen, schwerlöslichen Nadeln krystallisirenden Goldsalzes zu fassen vermag, während das Ammoniumgoldchlorid in der Mutterlauge bleibt. Die Natur der Verbindung wurde zumal durch die Stickstoffbestimmung festgestellt, da die Goldprocente in den Salzen der verschiedenen hier in Betracht kommenden Basen begreiflich kaum von einander abweichen. Das Goldsalz

$$(C \equiv NCH_3)_3(NH)O_2 \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$$

verlangt 10.98 pCt. Stickstoff und 38.63 pCt. Gold; gefunden wurden 10.79, 11.03 und 11.04 pCt. Stickstoff und 38.46, 38.5 und 38.66 pCt. Gold. Die analytischen Zahlen beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung, welche mehrfach wiederholt worden ist, weil

man immer gehofft hatte, durch Einhaltung besonderer Bedingungen — Arbeiten in der Kälte und mit verdünntester Säure — auf den sauerstoffärmeren Körper zu stossen. Für die Zusammensetzung der Zwischenbase kann ich übrigens auch noch die Analyse eines chlorwasserstoffsauren Salzes anführen, welches durch Behandlung des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde. Beim Verdampfen der Lösung blieb ein Rückstand, der in absolutem Alkohol aufgenommen wurde; aus dieser Lösung liess sich das Chlorhydrat durch wasserfreien Aether in Nadeln ausfällen. Die Formel

$$(C \equiv N\,CH_3)_3(NH)O_2 \,.\, HCl$$

erheischt 27.11 pCt. Stickstoff und 17.19 pCt. Chlor; der Versuch ergab 26.56 pCt. Stickstoff und 16.95 pCt. Chlor. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali, so wird die Base als Oel in Freiheit gesetzt, welches auf Zusatz von Wasser verschwindet. Das Oel ist selbst nach längerem Stehen nicht fest geworden.

Wenn sich das trimethylirte Isomelamin von dem normalen Trimethylmelamin schon durch seine Bildungsweise und seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet, so spiegelt sich die fundamentale Verschiedenheit beider Substanzen doch zumal in den beiden Reihen von Umbildungen, welche sie unter dem Einflusse des Wassers bei Gegenwart von Salzsäure erleiden. Das normale Trimethylmelamin liefert unter diesen Umständen die Reihe:

$$\underbrace{(C \equiv N)_3\begin{matrix} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ NHCH_3 \end{matrix},}_{\text{Trimethylmelamin}} \quad \underbrace{(C \equiv N)_3\begin{matrix} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ OH \end{matrix}, \quad (C \equiv N)_3\begin{matrix} NHCH_3 \\ OH \\ OH \end{matrix},}_{\text{Zwischenglieder}} \quad \underbrace{(C \equiv N)_3\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix},}_{\text{Cyanursäure}}$$

während das trimethylirte Isomelamin in die Reihe

$$\underbrace{(C \equiv NCH_3)_3\begin{matrix} NH \\ NH \\ NH \end{matrix},}_{\text{Trimethyl-isomelamin}} \quad \underbrace{(C \equiv NCH_3)_3\begin{matrix} NH \\ NH \\ O \end{matrix}, \quad (C \equiv NCH_3)_3\begin{matrix} NH \\ O \\ O \end{matrix},}_{\text{Zwischenglieder}} \quad \underbrace{(C \equiv NCH_3)_3\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}}_{\text{Trimethyl-isocyanurat}}$$

übergeht.

Triäthylirtes Isomelamin. Der für die Darstellung dieses Körpers erforderliche Monoäthylsulfoharnstoff war nach dem ursprünglich von mir angegebenen Verfahren [1]), nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsenföl gewonnen, nachdem Versuche, ihn durch Umsetzung von Schwefelcyankalium mit Aminsulfat zu erhalten — eine Methode, welche in der Phenylreihe treffliche Dienste leistet,— wenig befriedigende

[1]) Hofmann, diese Berichte I, 27.

Ergebnisse geliefert hatten. Der Aethylsulfoharnstoff ist seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser und Alkohol halber nur schwer in völlig reinem Zustande zu erhalten. Daher kommt es auch, dass ich den Schmelzpunkt des in zwei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Körpers früher einmal bei 89°, das andere Mal bei 106° beobachtet habe[1]). Bei erneuter Bereitung grösserer Quantitäten dieser Verbindung wurde Gelegenheit genommen, den Schmelzpunkt nochmals zu bestimmen. Für diesen Zweck wurde eine erhebliche Menge der aus reinem Aethylsenföl bereiteten Substanz mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, in dem sie in der Wärme etwas löslicher ist, als in der Kälte. So gewonnener Monoäthylsulfoharnstoff schmolz constant bei 113°.

Die Entschwefelung lässt sich wie bei der Methylverbindung sowohl mit Bleioxyd als auch mit Quecksilberoxyd in Wasser wie in Alkohol bewerkstelligen. Nach dem Eindampfen der entschwefelten Lösung bleibt ein alkalisch reagirender Syrup zurück, der, wenn man mit gewöhnlichem Alkohol gearbeitet hat, in der Regel nur äusserst schwierig krystallisirt. Der Syrup kann dann oft wochenlang stehen, oder wiederholt eingedampft und mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt werden, ohne dass sich Krystalle absetzen. Die Krystallisation des Körpers wird gerade so, nur in viel höherem Maasse, wie bei der entsprechenden Methylverbindung, durch die Gegenwart harziger Substanzen behindert, welche sich bei der Entschwefelung von Sulfoharnstoffen allgemein bilden. Auch in diesem Falle empfiehlt es sich daher, mit trocknem Quecksilberoxyd und absolutem Alkohol zu arbeiten. Man erhält alsdann gewöhnlich schon bei dem ersten Eindampfen eine schöne Krystallisation der Verbindung. Wenn der Körper einmal krystallinisch geworden ist, so lässt er sich sowohl aus Wasser als aus Alkohol und Aether leicht umkrystallisiren. Er bildet feine, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 92° schmelzen.

Das triäthylirte Isomelamin krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 4 Mol. Wasser, welche einem Wassergehalt von 25.52 pCt. entsprechen. Das lufttrockene Salz verlor unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 25.45 pCt. Wasser. Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung der Base durch eine Stickstoffbestimmung festzustellen. Die Formel

$$(C \equiv N\, C_2H_5)_3 (NH)_3$$

verlangt 40.00 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 39.81 pCt.

Ausserdem ist noch das Platin- und das Goldsalz analysirt worden. Das Platinsalz des triäthylirten Isomelamins krystallisirt in garbenförmig vereinigten Nadeln, ziemlich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich, welche bei 100° getrocknet werden können.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte a. a. O. u. III, 603.

Der Formel

$$(C \equiv N C_2H_5)_3(NH)_3 . 2HCl . PtCl_4 = C_9H_{20}N_6PtCl_6$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	108	17.43	17.56	—	—	—	—
H_{20}	20	3.23	3.33	—	—	—	—
N_6	84	13.56	—	—	—	—	—
Pt	194.6	31.41	—	31.48	31.53	31.55	31.61
Cl_6	213	34.37	—	—	—	—	—
	619.6	100.00					

Das Goldsalz bildet schöne, rhombische Krystalle, welche bei langsamer Bildung beträchtliche Grösse annehmen können. In dem bei 100⁰ getrockneten Salz wurden 44.18 pCt. Gold gefunden; der Formel

$$(C \equiv N C_2H_5)_3(NH)_3 . 2HCl . 2AuCl_3$$

entsprechen 44.27 pCt.

Unter dem Einflusse der Säuren erleidet das triäthylirte Isomelamin Veränderungen, welche denen der homologen Methylverbindung vollständig gleichen.

Durch Eindampfen mit Salzsäure, schneller durch Digestion mit Salzsäure bei 150^0 verwandelt sich die Base in Ammoniak und das Wurtz'sche Triäthylisocyanurat, welches durch Beobachtung seiner Eigenschaften namentlich des Schmelzpunkts (95^0) als solches erkannt wurde. Aber auch hier durchläuft das triäthylirte Isomelamin ähnliche Zwischenstufen, wie sie bei dem Studium der entsprechenden Methylverbindung beobachtet werden: es entstehen in erster Linie die Körper

$$(C \equiv N C_2H_5)_3(NH)_2O \quad \text{und} \quad (C \equiv N C_2H_5)_3(NH)O_2,$$

von denen letzterer sich mit Vorliebe bildet und leicht isolirt werden kann. Durch einmaliges Aufkochen mit Salzsäure verliert das triäthylirte Isomelamin 2 Imidgruppen, welche durch 2 At. Sauerstoff ersetzt werden. Kocht man die Lösung mit Natronlauge ein, um das Ammoniak zu entfernen, so erhält man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Eindampfen ein trocknes Gemenge von Kochsalz und dem Chlorhydrat des Sauerstoffkörpers, welches durch Alkohol von ersterem befreit wird.

Das Chlorhydrat des Sauerstoffkörpers liefert mit Platinchlorid ein Salz, welches zunächst ölig ausfällt, aber schon nach wenigen Augenblicken zu Krystallnadeln erstarrt. Es hat die Zusammensetzung:

$$2[(C \equiv N C_2H_5)_3(NH)_2O . HCl]PtCl_4 = C_{18}H_{36}N_{10}O_2Cl_6Pt$$

	Theorie		Versuch		
C_{18}	216	25.91	25.92	—	—
H_{34}	34	4.08	4.43	—	—
N_8	142	13.43	—	13.30	—
O_4	64	7.68	—	—	—
Pt	194.6	23.35	—	—	23.43
Cl_6	213	25.55	—	—	—
	831.6	100.00			

Aus den durch die vorliegenden Untersuchungen festgestellten Thatsachen erhellt unzweifelhaft, dass es zwei Reihen alkylirter Melamine giebt, die eine einem amidirten, die andere einem imidirten Melamin sich unterordnend. Beide Reihen sind durch Bildung und durch Zersetzung scharf von einander unterschieden. Die eine, die Reihe der alkylirten Amidmelamine, bildet sich durch Behandlung des Sulfocyanursäureäthers und des Cyanurchlorids mit Alkylaminen und zerfällt mit den Elementen des Wassers in Cyanursäure und Alkylamine, die andere, die Reihe der alkylirten Imidmelamine, entsteht durch Polymerisirung aus den alkylirten Cyanamiden und wird durch die Einwirkung des Wassers in Isocyanursäurealkyläther und Ammoniak gespalten. Gewähren uns nun diese Erfahrungen Anhaltspunkte zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Frage nach der Constitution des Melamins selber? Ist das Melamin eine Amido- oder eine Imidoverbindung?

Mir scheint die Thatsache, dass sich das Melamin leicht und glatt aus Ammoniak in Reactionen bildet, in denen die Alkylamine in unzweifelhafte, alkylirte Amidmelamine übergehen, unzweideutig für die Amidnatur auch des Melamins selber zu sprechen. Allerdings werden die Anhänger der Imidformel nicht ermangeln, darauf hinzuweisen, dass sich das Melamin auch aus dem Cyanamid bilde, also auf analoge Weise, wie die alkylirten Isomelamine aus den alkylirten Cyanamiden entstehen. Dies lässt sich nicht leugnen; wer aber jemals Melamin aus Cyanamid dargestellt hat, dem wird es nicht in den Sinn kommen, diese Bildung mit dem molecularen Uebergang des Sulfocyanursäureäthers oder des Cyanurchlorids in Melamin auf dieselbe Linie zu stellen. Drechsel[1]) hat bereits darauf hingewiesen, dass sich beim Erhitzen des Cyanamids unter lebhafter Ammoniakentwickelung reichliche Mengen von Dicyandiamid und mellonartigen Körpern bilden, und dass das Melamin hierbei nur in höchst minimaler Menge auftritt. Ich kann die Angaben Drechsel's in vollem Umfange bestätigen und glaube daher nicht, dass sich die Entstehung kleiner Mengen Melamin beim

[1]) Drechsel, Journ. f. pr. Chem. [2] XI, 301.

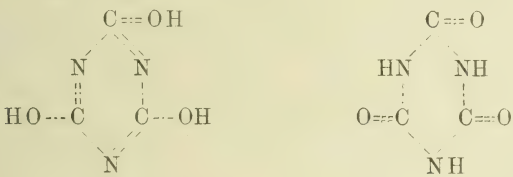
Erhitzen des Cyanamids als ein schwerwiegender Einwand gegen die Annahme der Amidnatur desselben wird geltend machen lassen. Jedenfalls lässt sich nicht verkennen, dass, wie man sich auch den Uebergang des Cyanamids in Melamin denke, die Umwandlung der Alkylcyanamide in alkylirte Isomelamine durch eine völlig verschiedene Reaction erfolgt.

Wenn nun aber die Bildung des Melamins den letzten Zweifel bezüglich seiner Constitution nicht beseitigt, so liegt der Gedanke nahe, eine endgültige Entscheidung der Frage durch einen Rückschluss aus seinen Umsetzungsproducten herbeizuführen.

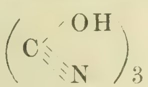
Unter dem Einflusse des Wassers zerlegt sich das Melamin, wie schon Liebig gezeigt hat, in Ammoniak und Cyanursäure.

Wer sich daher mit Untersuchungen über die Natur des Melamins beschäftigt, wird nicht umhin können, die Frage nach der Constitution auch der Cyanursäure in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Für solche Betrachtung sind in der Auffindung der Sulfocyanursäure, sowie der normalen Alkylmelamine einige neue Anlehnungspunkte gegeben.

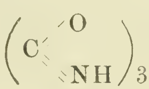
Gerade so wie man sich das Melamin in zweierlei Weise zu Stande gekommen denken kann, hat man sich bekanntlich auch von der Constitution der Cyanursäure zwei verschiedene Vorstellungen gemacht, welche in den Diagrammen



oder in den einfacheren Formeln



und



zum Ausdrucke gelangen.

Man erkennt unschwer, dass hier die Frage über die Constitution des Melamins in anderer Form von Neuem vorliegt, und dass es sich schon deshalb empfiehlt, einen Augenblick in diese Frage einzutreten, weil einerseits die zwiefache Auffassung des Melamins zumal den schwankenden Ansichten über die Cyanursäure entsprungen ist, andererseits weil der Einblick in die Natur dieses Körpers, welchen die Erkenntniss der normalen Alkylmelamine geliefert hat, nicht verfehlen kann, einen Rückschlag auf die Betrachtung auch der Cyanursäure zu üben.

Die beiden Auffassungen bezüglich der Constitution der Cyanursäure, welche durch die vorstehend gegebenen Formeln veranschaulicht werden, sind wesentlich aus der Erkenntniss zweier Reihen isomerer Aether hervorgegangen, von denen man die einen, die sogenannten *normalen Aether* von einer *hydroxylirten*, die anderen, die sogenannten *Isoäther*, von einer *imidirten Cyanursäure* ableiten zu müssen glaubt; gerade so, wie wir die im Vorstehenden beschriebenen *normalen Alkylmelamine* einem *amidirten Melamin*, die *alkylirten Isomelamine* dagegen einem *Imidmelamin* untergeordnet haben. Die Cyanursäureäther beider Reihen sind eingehend untersuchte, scharf charakterisirte Verbindungen. Sie unterscheiden sich zumal durch ihre Umbildungen: während sich die normalen Aether mit den Elementen des Wassers in Alkohol und Cyanursäure umsetzen, liefern die Isoäther unter denselben Bedingungen Alkylamine und Kohlensäure. Wäre man nun auch im Stande, die normalen Aether nach dem für die Erzeugung von Säureäthern üblichen Verfahren aus Alkohol und Cyanursäure zu gewinnen, so würde man über die Natur der Cyanursäure kaum im Zweifel sein; man würde nicht anstehen, ihr dieselbe Constitution zuzuerkennen, welche man für die normalen Aether gelten lässt. Dem ist aber nicht so. Bis jetzt ist es nicht gelungen, nach den gebräuchlichen Methoden aus der Cyanursäure normale Aether zu erzeugen. Lässt man unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aetherbildung Cyanursäure und Alkohol auf einander wirken, so entstehen keine normalen Aether, sondern jedesmal Isoäther. Daher der Zwiespalt in der Beurtheilung der Cyanursäure. Wer die *Bildung* der Aether, nicht ihre *Zerlegung*, als für die Beantwortung der Frage entscheidend ansieht, muss die Cyanursäure als die Säure der Isoäther betrachten; wer andererseits der *Zerlegung* der Aether grössere Beweiskraft als ihrer *Bildung* beilegt, wird sich für die Zugehörigkeit der Cyanursäure zu den normalen Aethern aussprechen müssen.

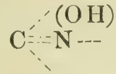
Die Frage nach der Constitution der Cyanursäure bleibt also, wenn man nur die beiden Aetherreihen ins Auge fasst, eine offene. Man hat daher auf anderem Wege eine Entscheidung derselben herbeizuführen gesucht.

Diejenigen, welche der Isonatur der Cyanursäure das Wort reden, führen zunächst ihre Bildung aus Harnstoff und harnstoffartigen Körpern, aus den Diharnstoffen, dem Biuret u. s. w. ins Feld. In allen diesen Substanzen, machen sie geltend, sei der Atomcomplex

$$C\begin{array}{l}\diagup O \\ -(NH)--- \\ \diagdown\end{array}$$

recht eigentlich für die Bildung der Cyanursäure zur Verfügung; wollte man diese Säure als eine Hydroxylverbindung auffassen, so

müsste bei ihrer Entstehung aus allen diesen Körpern eine Atomverschiebung angenommen werden. Hierzu bemerken die Vertreter der entgegengesetzten Ansicht, dass die Constitution des Harnstoffs und seiner Abkömmlinge noch keineswegs endgiltig festgestellt sei, dass einige Chemiker [1]) im scharfen Gegensatz zu der gewöhnlichen Auffassung den Atomcomplex



in der Gruppe der Harnstoffe annehmen, welche naturgemäss in eine hydroxylirte Cyanursäure übergehen würde.

Es ist aber zumal die Bildung der Cyanursäure aus den cyansauren Salzen und die Zerlegung ersterer bei der Destillation in Cyansäure, welche als Argumente, für die Isoformel geltend gemacht werden. Dieser Beweisführung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Cyansäure und ihre Salze selber Isoverbindungen seien. Gelänge es, der Cyansäure und den Cyanaten eine normale Constitution zu vindiciren, so wäre begreiflich für die entgegengesetzte Ansicht eine ebenso kräftige Stütze gewonnen. Welche Gründe hat man nun aber für die ziemlich allgemeine Annahme der Isonatur dieser Verbindungen? Vergleichen wir Bildung und Umbildung derselben mit den entsprechenden Processen bei der Sulfocyansäure, deren normale Constitution nicht bezweifelt wird. Die Salze der Cyansäure entstehen unter ganz ähnlichen Bedingungen aus dem Cyankalium, wie die der Sulfocyansäure. Wie sich das Ammoniumcyanat in den Harnstoff *par excellence* verwandelt, geht das Ammoniumsalz der Sulfocyansäure — allerdings nicht ganz so leicht — in den Sulfoharnstoff über. Wenn sich die freigewordene Cyansäure mit den Elementen des Wassers in Ammoniak und Kohlensäure umsetzt, so beobachtet man bei der Sulfocyansäure die etwas langsamer eintretende, aber völlig parallele Spaltung in Ammoniak und Kohlenoxysulfid. Somit zeigt das Verhalten beider Reihen von Verbindungen eine Analogie, die nicht grösser gedacht werden kann. Mit besonderer Vorliebe wird daher auch für die Imidnatur der Cyansäure der scharf ausgesprochene Charakter der aus ihr entstehenden Aether betont, welche sich durch ihren leichten Uebergang in Kohlensäure und Alkylamin unzweifelhaft als Isoverbindungen bekunden. Wie ganz anders, macht man geltend, ist in dieser Beziehung das Gebahren der normalen Sulfocyansäure, insofern dieselbe mit den Alkoholen Aether bildet, welche sich, den Ueberlieferungen der Säureäther getreu, mit den Elementen des Wassers wieder in Alkohol und Säure spalten. Ja selbst der stechende Geruch der Cyansäure und der eigenthümliche Reiz, den sie auf die Schleimhaut der Nase und des

[1]) Vergl. Wanklyn und Gamgee, Chem. Soc. J. [2] IV, 161.

Auges übt, sind als Beweise für die Zugehörigkeit der Cyansäure zu den Isoäthern angerufen worden! Man hat nur dabei vergessen, dass das Cyanchlorid, über dessen Constitution man nicht zweifelhaft ist, diese Eigenschaften in noch höherem Grade als die Cyansäure besitzt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass, wer die Cyanursäure als eine Hydroxylverbindung ansieht, diese Ansicht auch auf die Cyansäure ausdehnen und bei der Aetherbildung in dem einen, wie in dem anderen Falle eine Atomverschiebung gelten lassen muss. Man sieht, um die Annahme einer solchen Verschiebung kommt man bei den Cyansäure- und Cyanursäureäthern nicht herum; die Vertheidiger der einen Ansicht müssen sie sich bei der Bildung der Isoäther, die der anderen bei der Zerlegung der normalen Aether gefallen lassen, und es fragt sich also nur, ob Gründe vorliegen, welche mehr für die Umlagerung in dem ersten als in dem zweiten Falle sprechen.

Solche Gründe scheinen sich nun aber in der That zu Gunsten des ersten Falles geltend machen zu lassen.

Hier darf zunächst an den thatsächlichen Uebergang der normalen in die Isoäther erinnert werden, welchen wir, O. Olshausen und ich[1]), zuerst bei dem normalen Cyanursäuremethyläther beobachtet haben. Kurze Zeit bei der Siedetemperatur (250°) erhalten verwandelt sich die normale Verbindung von dem Schmelzpunkte 136° — durch die Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummethylat gewonnen — in die Isoverbindung von dem Schmelzpunkte 176°, durch Destillation von Cyanursäure mit methylschwefelsaurem Salz darstellbar. Die Umwandlung wird überdies unzweideutig durch die charakteristische Verschiedenheit in dem Verhalten der Verbindung bezeugt, welche wir, nach dem sie sich eben noch mit den Elementen des Wassers in Methylalkohol und Cyanursäure gespalten hatte, nach kurzem Erhitzen bei geeigneter Einwirkung des Wassers in Methylamin und Kohlensäure übergehen sehen. Eine analoge Umsetzung erleidet nach späteren Versuchen von Mulder[2]) der Cyanursäureäthyläther. Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei einer Reihe unzweifelhaft normal constituirter Cyanursäureäther, bei der normalen Dimethyl-, Diäthyl- und Diamylcyanursäure, welche ich kürzlich aufgefunden habe und demnächst beschreiben werde. Alle diese Verbindungen lassen sich wieder in Cyanursäure und die betreffenden Alkohole zurückführen; werden sie aber kurze Zeit erhitzt, so gehen sie in Isoverbindungen über und zerfallen alsdann mit den Elementen des Wassers in Kohlensäure und Alkylamin, denen sich in diesem Falle begreiflich Ammoniak hinzugesellt.

---

[1]) Olshausen und Hofmann, diese Berichte III, 272.

[2]) Mulder, diese Berichte XVI, [R.] 360.

Hier verdienen auch noch einige Beobachtungen angeführt zu werden, welche im Laufe dieser Untersuchung gemacht worden sind, aber bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher erörtert werden sollen. Nachdem festgestellt worden war, dass sich der Sulfocyanursäuremethyläther bei hoher Temperatur unter dem Einflusse des Wassers in Methylmercaptan und Cyanursäure spaltet, schien es von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise Alkohol auf den Aether einwirkt. Die Reaction konnte so verlaufen, dass sich auch jetzt wieder Cyanursäure bildete, aber unter Austritt von geschwefeltem Methyläther, oder aber es konnten unter Abspaltung von Methylmercaptan die normalen sauerstoffhaltigen Cyanursäureäther entstehen. Keines von beiden! Man erhielt stets nur Isocyanursäureäther, und zwar liefert die Einwirkung von Methylalkohol den Cyanursäuremethyläther (Schmelzpunkt 176°), die von Aethylalkohol den Aethyläther (Schmelzpunkt 95°). Offenbar waren, da sich die Reaction nur bei sehr hoher Temperatur, über 250°, vollzieht, die in erster Linie gebildeten normalen Aether in die Isoäther übergegangen.

Die normalen Cyansäureäther sind im reinen Zustande fast unbekannt. Ich habe sie niemals in Händen gehabt, und nach Mulder[1]) wäre das Cyanätholin von Cloëz nur ein Gemenge verschiedener Substanzen, unter denen das normale Aethylcyanurat vorherrscht. Angesichts dieser Verhältnisse kann von der Beobachtung des Uebergangs eines normalen Cyanats in ein Isocyanat nicht die Rede sein. Dagegen hat gerade die Untersuchung des Sulfocyanursäuremethyläthers den Beweis geliefert, wie leicht sich die normalen Sulfocyansäureäther in die entsprechenden Isoäther, in die sogenannten Senföle verwandeln. Wenn man das reine Sulfocyanmethyl für sich erhitzt, so wird es, wie bereits in einer früheren Abhandlung[2]) bemerkt worden ist, zum grossen Theile in Methylsenföl übergeführt. Hier verdient aber auch noch ganz besonders an die Thatsache erinnert zu werden, dass sich, wie einerseits Zinin andererseits Berthelot und de Luca gezeigt haben[3]), schon beim gelinden Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Sulfocyankalium mit Jodallyl direct Allylsenföl bildet. Will man das normale Sulfocyanallyl gewinnen, so kann dies, wie von Billeter[4]) dargethan worden ist, durch die Einwirkung von Chlorcyan auf ein Allylmercaptid geschehen, aber auch so gewonnen geht das normale Sulfocyanallyl schon bei der einfachen Destillation vollständig in Allylsenföl über. Wären die normalen Sulfocyansäureäther der gesättigten

---

[1]) Mulder, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1883, 133.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2197.

[3]) Zinin, Lieb. Ann. XCV, 128; Berthelot und de Luca, Ann. chim. phys. [3], XLIV, 495.

[4]) Billeter, diese Berichte VIII, 461.

Alkohole unbekannt, so würden wir die Sulfocyansäure, im Hinblick auf die Senfölbildung aus dem Sulfocyankalium, mit demselben Rechte für eine Isoverbindung erklären, mit dem heute, auf den Uebergang in Isoäther hin, die Imidnatur der Cyansäure behauptet wird.

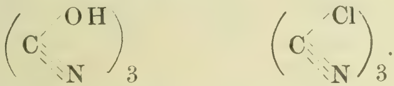
Angesichts der bemerkenswerthen Wandelbarkeit der normalen Cyansäure- wie Sulfocyansäureäther, schien es angezeigt, zu versuchen, ob nicht etwa die aus der Cyanursäure thatsächlich entstehenden Isoäther schliesslich nichts anderes als Umwandlungsproducte in erster Linie gebildeter normaler Aether seien. Besondere in dieser Richtung angestellte Versuche haben indessen eine solche Vermuthung nicht bestätigt. Aus den Versuchen von Habich und Limpricht[1]) weiss man, dass Silbercyanurat und Jodäthyl auf 120° erhitzt, sich zu Isocyanurat umsetzen. Ich habe den Versuch mit Jodmethyl wiederholt und gefunden, dass die Umsetzung, obwohl langsam und unvollkommen schon bei 100°, im Laufe der Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Immer aber war es nur der Isoäther, der sich gebildet hatte. Auch aus einer Mischung von Natriumcyanurat und methylschwefelsaurem Kalium, welches man längere Zeit auf 100° erhitzt hatte war nur Isoäther entstanden. Bei dieser Gelegenheit mag hier nochmals bemerkt werden, dass einmal gebildeter normaler Aether bis zu seinem Siedepunkt erhitzt werden muss, um in den Isoäther überzugehen. Normaler Cyanursäuremethyläther, welcher vierzehn Tage lang bei einer Temperatur von 100° erhalten worden war, zeigte nach dieser Zeit noch genau denselben Schmelzpunkt (136°), welchen er ursprünglich besessen hatte. Hiernach bleibt demjenigen, welcher in der Cyanursäure eine normale Säure erblickt, nur übrig, die Atomverschiebung als bei dem Uebergang der Säure in den Isoäther eintretend anzunehmen.

Kommen wir nach dieser Abschweifung auf die Frage zurück, welche Ausgangspunkt dieser Betrachtungen gewesen ist, auf die Frage nämlich, ob Gründe vorliegen, welche dem Uebergang einer normalen Cyanursäure in Isoäther grössere Wahrscheinlichkeit leihen, als der Umwandlung von normalen Aethern in eine Isosäure, so wird man dieselbe Angesichts der mitgetheilten Beobachtungen bejahend beantworten müssen. Jedenfalls steht thatsächlich fest, dass für die Umbildung einer erheblichen Anzahl unbezweifelter normaler Verbindungen dieser Gruppe in anerkannte Isoverbindungen der experimentale Beweis geliefert ist, während man den umgekehrten Fall, nämlich den Uebergang einer verbürgten Isoverbindung in eine unbeanstandete normale Verbindung, bisher nicht ein einziges Mal beobachtet hat.

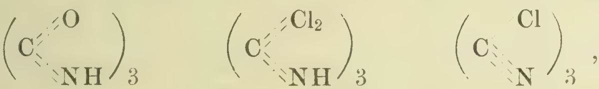
---

[1]) Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CV, 395.

Wer die Hydroxylnatur der Cyanursäure befürwortet, wird schliesslich nicht unterlassen, mit besonderem Nachdruck auch noch die Beziehung zwischen Säure und Cyanurchlorid zu Gunsten seiner Auffassung anzurufen. Die Cyanursäure verwandelt sich, wie Beilstein[1]) gezeigt hat, unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids mit Leichtigkeit in Cyanurchlorid, aus welchem sie bei der Einwirkung des Wassers zurückgebildet wird. Wenn man die Cyanursäure als eine Hydroxylverbindung gelten lässt, so sind diese Uebergänge selbstverständlich, indem einfach ein Austausch zwischen der einwerthigen Hydroxylgruppe und dem einwerthigen Chloratom stattfindet:



Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf eine imidirte Cyanursäure dagegen kann die Substitution des einwerthigen Chloratoms für das zweiwerthige Sauerstoffatom nur so zu Stande kommen, dass der benachbarten Imidgruppe gleichzeitig ein Wasserstoffatom in der Form von Salzsäure entführt wird, so dass das Stickstoffatom nunmehr mit seiner ganzen Bindekraft an dem Kohlenstoffatome haftet. In einer solchen Reaction müsste eigentlich ein Zwischenglied auftreten:



wie ein solches bei der Bildung der Imidchloride aus den Amiden in den Amidchloriden thatsächlich vorliegt.

In ähnlicher Weise verschieden gestaltet sich die Interpretation der Rückbildung der Cyanursäure aus dem Chlorid unter dem Einflusse des Wassers (Natriumhydrats), je nachdem man die eine oder die andere Auffassung der Säure gelten lässt. Nun wird aber, wie man weiss, das Cyanurchlorid von dem Schwefelwasserstoff, von dem Methylalkohol und dem Methylmercaptan nicht minder kräftig umgebildet, als von dem Wasser. Wenn das Wasser Cyanursäure erzeugt, so veranlassen Schwefelwasserstoff, Methylalkohol und Methylmercaptan, als Natriumverbindungen auf das Cyanurchlorid einwirkend, die Bildung der Sulfocyanursäure und der Methyläther der Cyanursäure und Sulfocyanursäure. Die letztgenannten drei Substanzen sind aber — Niemand zweifelt daran — normal zusammengesetzte Verbindungen. Betrachtet man die Cyanursäure als eine Isoverbindung, so ist der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid und Wasser ein wesentlich verschiedener von demjenigen, welcher der Umbildung

[1]) Beilstein, Lieb. Ann. CXVI, 357.

dieses Chlorids durch Schwefelwasserstoff, Methylalkohol und Methylmercaptan zu Grunde liegt. Man wird sich aber nur schwer entschliessen, die in umfassender Erfahrung begründete Ansicht, dass Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohol und Mercaptan in solchen Fällen analoge Wirkung üben, fallen zu lassen.

Ich habe im Vorstehenden die Gründe, welche die Auffassung des Melamins als Amid- und der Cyanursäure als Hydroxylverbindung befürworten, mit denjenigen in Parallele gestellt, welche sich für die Imidnatur dieser beiden Körper geltend machen lassen. Wenn ich ersterer Auffassung entschieden den Vorzug gebe, so bin ich bei dieser Entscheidung nicht wenig durch das Studium der bemerkenswerthen Reihenfolge einfacher Umbildungsprocesse beeinflusst worden, welche mir im Laufe meiner Untersuchungen über den Methyläther der Sulfocyanursäure durch die Hände gegangen sind.

Mit dem Methyläther beginnend, habe ich diese Verbindung, Stufe um Stufe, durch schwefelhaltige Zwischenbasen hindurch, in Melamin und dieses, über Liebig's gemischte Hydroxylamide hinweg, in Cyanursäure übergehen sehen, aus welcher durch Umwandlung in Chlorid schliesslich wieder der Sulfocyanursäuremethyläther erhalten wurde, der als Ausgangspunkt der Untersuchung gedient hatte:

Methyläther	$(C\equiv:\equiv N)_3(SCH_3)_3$	Melamin	$(C\equiv:\equiv N)_3(NH_2)_3$
Monamidobase	$(C\equiv:\equiv N)_3(SCH_3)_2\ NH_2$	Ammelin	$(C\equiv:\equiv N)_3(NH_2)_2(OH)$
Diamidobase	$(C\equiv:\equiv N)_3(SCH_3)\ (NH_2)_2$	Ammelid	$(C\equiv:\equiv N)_3(NH_2)\ (OH)_2$
Melamin	$(C\equiv:\equiv N)_3\quad (NH_2)_3$	Cyanursäure	$(C\equiv:\equiv N)_3\quad (OH)_3$

Cyanursäure	$(C\equiv:\equiv N)_3(OH)_3$
Cyanurchlorid	$(C\equiv:\equiv N)_3Cl_3$
Sulfocyanursäure	$(C\equiv:\equiv N)_3(SH)_3$
Methyläther	$(C\equiv:\equiv N)_3(SCH_3)_3$

In dieser Reihe erfolgt der Uebergang von einem Gliede zum anderen durch wohlbekannte Reactionen, welche wir in den verschiedensten Gebieten der Chemie sich vollziehen sehen, ohne dass sie eine Atomverschiebung bedingen, wie wir sie auf dem Wege von Methyläther zu Methyläther zwei Mal annehmen müssen, wenn wir die Cyanursäure als eine Isoverbindung gelten lassen.

Schliesslich seien hier noch einige Versuche erwähnt, welche ich, in letzter Zeit, während sich die vorliegende Abhandlung bereits im Drucke befand, über die Constitution der Cyanursäure nachdenkend, angestellt habe, und deren Ergebnisse als weitere Bestätigung der im Vorstehenden ausgesprochenen Ansicht von Interesse erscheinen.

Was immer die Constitution der Cyanursäure sei, man durfte erwarten, dass sie unter dem Einflusse kräftiger Agentien ein analoges Ver-

halten mit den ihr zugehörigen Aethern zeigen werde. Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids liefert die Cyanursäure Cyanurchlorid und Phosphoroxychlorid unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorwasserstoffsäure. Ist die Cyanursäure die den normalen Aethern zugehörige Säure, so durfte man erwarten, dass diese Aether unter denselben Bedingungen gleichfalls in Cyanurchlorid und Phosphoroxychlorid, allein unter gleichzeitiger Entwickelung von Chloralkyl übergehen würden:

$$\left[\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH}\\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{N}\end{matrix}\right]_3 + 3\,\mathrm{PCl_5} = \left[\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{N}\end{matrix}\right]_3 + 3\,\mathrm{PCl_3O} + 3\,\mathrm{HCl},$$

$$\left[\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OCH_3}\\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{N}\end{matrix}\right]_3 + 3\,\mathrm{PCl_5} = \left[\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{N}\end{matrix}\right]_3 + 3\,\mathrm{PCl_3O} + 3\,\mathrm{CH_3Cl}.$$

Dem ist nun wirklich so. Als man den normalen Cyanursäuremethyläther mit Phosphorpentachlorid (1 Mol. des ersteren und 3 Mol. des letzteren) im Einschlussrohr 8 Stunden lang auf 200° erhitzte, verwandelte sich die Mischung der beiden starren Substanzen in eine Flüssigkeit, und beim Oeffnen des Rohres entwichen Ströme von Chlormethyl, welche über warmem Wasser aufgesammelt werden konnten. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit konnte durch Destillation Phosphoroxychlorid (Siedepunkt 108°) und Cyanurchlorid (Schmelzpunkt 145°) abgeschieden werden. Es war aber offenbar in Folge einer weitergehenden Reaction, wahrscheinlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das entstandene Chlormethyl auch etwas Salzsäure und Phosphortrichlorid entstanden.

Sehr begierig war ich nun, das Verhalten des isocyanursauren Methyläthers gegen Phosphorpentachlorid kennen zu lernen. Möglicherweise konnten in dieser Reaction dieselben Producte entstehen, wie in der letztbetrachteten:

$$\left[\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup \mathrm{O}\\ \diagdown \mathrm{NCH_3}\end{matrix}\right]_3 + 3\,\mathrm{PCl_5} = \left[\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{N}\end{matrix}\right]_3 + \mathrm{PCl_3O} + 3\,\mathrm{CH_3Cl}.$$

Wenn eines der beiden activen Chloratome im Phosphorpentachlorid die Methylgruppe von dem Stickstoff löste, so beanspruchte letzterer drei Viertel von der Atombindekraft des Kohlenstoffatoms, und es konnte nunmehr ein univalentes Chloratom für das bivalente Sauerstoffatom eintreten. Vollzog sich die Reaction in diesem Sinne, so würde der Versuch die Frage unentschieden gelassen haben. Allein das Phosphorpentachlorid übt eine ganz andere Wirkung auf die Isocyanursäureäther.

Ueber das Verhalten des Aethyläthers zu diesem Reagens liegt bereits eine Angabe von Habich und Limpricht[1]) vor, nach welcher man das Phosphorpentachlorid von dem Isocyanurat abdestilliren kann, ohne dass letzteres angegriffen wird. Der Methyläther zeigt genau dasselbe Verhalten. Erhitzt man denselben aber mit Phosphorpentachlorid etwa 8 Stunden lang im Einschlussrohr auf 200°, so findet man die starre Beschickung des Rohres in eine dunkle Flüssigkeit verwandelt. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht Salzsäuregas in grosser Menge, welches von Wasser nahezu vollständig absorbirt wird. Es liess sich keine Spur von Chlormethyl nachweisen und, als die dem Digestionsrohr entnommene Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, ging zunächst reines Phosphortrichlorid vom Siedepunkte 78° über; der Siedepunkt stieg alsdann schnell bis über 300°, bei welcher Temperatur eine zähe Flüssigkeit destillirte, welche zu einem durchsichtigen, glasartigen, an Metastyrol erinnernden Körper erstarrte. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Chloroform, noch weniger in Aether. Aus diesen Flüssigkeiten scheidet er sich beim Erkalten krystallinisch aus. Am besten krystallisirt er aber aus Benzol, aus welchem grosse, wohlausgebildete, farblose Prismen vom Schmelzpunkte 164° erhalten wurden. Eine Analyse, welche jedoch noch der Bestätigung bedarf, lässt dieses merkwürdige Product als dreifach chlorirtes Methylisocyanurat

$$\left[C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NCH_2Cl\end{matrix}\right]_3$$

erkennen. Die Reaction war also nach der Gleichung

$$\left[C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NCH_3\end{matrix}\right]_3 + 3PCl_5 = \left[C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown NCH_2Cl\end{matrix}\right]_3 + 3PCl_3 + 3HCl$$

verlaufen, ganz anders als man unter der Voraussetzung, dass Cyanursäure und Isocyanursäuremethyläther analog construirte Körper seien, hätte erwarten sollen. Das Ergebniss dieses Versuches erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass die Cyanursäure die den normalen Aethern entsprechende Hydroxylverbindung ist.

Das auf dem angedeuteten Wege erhaltene Chlorderivat des Methylisocyanurats verdient übrigens eine nähere Untersuchung, und ich beabsichtige daher, diese Arbeit in der Kürze weiter fortzusetzen.

---

[1]) Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CIX, 102.

543. J. U. Nef: Ueber einige Derivate des Durols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche mit dem Durol sind in der Absicht angestellt worden, Benzochinoncarbonsäuren darzustellen, von denen noch kein Repräsentant bekannt ist.

Obgleich ich nun dieses Ziel noch nicht erreicht habe, möchte ich doch mit der Publication der gewonnenen Resultate nicht länger zögern, weil mir dieselben an und für sich einiges Interesse zu besitzen scheinen.

Zur Darstellung der Chinontetracarbonsäure suchte ich zunächst zur Dinitropyromellithsäure zu gelangen.

Die directe Nitrirung der Pyromellithsäure scheint nicht ausführbar zu sein, da diese Säure ohne Veränderung mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden auf 150^0 erhitzt werden konnte.

Ebensowenig war es mir möglich, das Dinitrodurol durch Oxydation in die Dinitropyromellithsäure zu verwandeln.

Verdünnte Salpetersäure; eine Mischung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. concentrirter Salpetersäure, 1 Vol. Wasser [in welcher Mischung die Substanz sich löste] waren nach zweitägigem Erhitzen am Rückflusskühler ohne Wirkung. Mit Chromsäure und Eisessig wurde die Substanz meistens zerstört.

Dagegen lässt sich die Dinitrodurylsäure leicht in die Dinitropyromellithsäure überführen.

Darstellung der Durylsäure.

Jannasch [Zeitschr. N. F. VI, 449 und VII, 32] hat gezeigt, dass bei langem Erhitzen von Durol mit verdünnter Salpetersäure zwei Säuren in ungefähr gleichen Quantitäten entstehen, von denen die eine, die Durylsäure, mit Wasserdampf flüchtig, die andere, die Cumidinsäure, nicht flüchtig ist.

Wenn es sich darum handelt, blos Durylsäure darzustellen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Das Durol wird 3—4 Stunden am Rückflusskühler mit verdünnter Salpetersäure [1 Vol. Salpetersäure (1.4) zu 3 Vol. Wasser] erhitzt, und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen abfiltrirt. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgezogen und das unveränderte Durol noch einmal mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Bei dem zweiten Aus-

ziehen mit Soda hinterbleibt ein schwach gelbes Oel, das stickstoffhaltig ist und bei der Analyse Zahlen giebt, die annähernd passen für Mononitrodurol.

Aus den vereinigten Sodaauszügen scheidet Salzsäure unreine Durylsäure als flockigen Niederschlag ab, der zunächst zur Entfernung der Nitroverbindungen mit Zink und Eisessig und dann mit Wasserdampf destillirt wurde. Da hierbei nichts zurückblieb, war keine Cumidinsäure gebildet worden. Die so erhaltene Durylsäure zeigte den Schmelzpunkt 149^0 und stimmte in allen Eigenschaften völlig mit denen von Jannasch [Zeitschr. N. F. VI, 449] angegebenen überein. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Durol 15—20 g Durylsäure und 20—22 g Nebenproduct (Oel), welches durch weiteres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure sehr wenig angegriffen wird.

Darstellung der Dinitrodurylsäure.

Das Nitriren von Durylsäure nach der Vorschrift von Gissmann [Ann. Chem. Pharm. 216, 200] wurde nicht vortheilhaft gefunden, da die Reaction zu heftig vor sich geht.

Folgende Methode erwies sich als die zweckmässigste: Die fein zerriebene Durylsäure wurde in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Eis gekühlt. Es wird allmählich eine Lösung von etwas über die berechnete Menge Salpeter in reiner Schwefelsäure hinzugesetzt unter stetigem Umrühren. Nach 4—5stündigem Stehenlassen wird auf Eis gegossen und die ausgefällte Nitrosäure abfiltrirt und sorgfältig gewaschen.

Die so erhaltene Dinitrodurylsäure wird durch das Kalksalz gereinigt [Gissmann, Ann. Chem. Pharm. 216, 200]. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren bekommt man das Kalksalz beinahe farblos.

Die freie Säure wird durch Salzsäure als ein schwach gelbes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 205^0 gefällt und stimmte übrigens in ihren Eigenschaften mit denen von Gissmann erwähnten überein.

Darstellung von Dinitropyromellithsäure.

10 g bei 100^0 getrocknete Dinitrodurylsäure werden in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt.

Man setzt langsam etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung (36 g) hinzu. Anfangs geht die Oxydation schnell, gegen Ende sehr langsam. Nach 3 — 4 Tagen ist sie fertig. Die filtrirte Lösung wird nun mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Es bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers eine

weisse Masse zurück, die eine Mischung der drei- und der vierbasischen Säure ist.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Trennungsmethode als sehr scharf. Das Gemenge wird in Wasser gelöst und mit fein zerriebenem Marmor bis zur neutralen Reaction erhitzt. Zu dem ziemlich concentrirten Filtrat wird Sprit so lange hinzugesetzt, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Das Kalksalz der vierbasischen Säure krystallisirt so vollständig in weissen Nadeln aus, während das Kalksalz der dreibasischen Säure in Lösung bleibt und überhaupt nicht durch Zusatz von Sprit gefällt werden kann.

Die Ausbeute bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist eine gute — zwischen 75—85 pCt.

Das Kalksalz der Dinitropyromellithsäure wurde durch Lösung in Wasser und Ausfällen mit Sprit gereinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war es rein. Es hat eine schwach gelbe Farbe. Erhitzt man auf längere Zeit bei 180^0 im Luftbad, so verliert es das Krystallwasser und färbt sich schön gelb.

Eine Kalkbestimmung gab folgende Zahlen:

I. 0.1260 g Substanz gaben 0.0802 g Calciumsulfat.

II. 0.1602 g Substanz gaben 0.1022 g Calciumsulfat.

	Berechnet für $C_6(NO_2)_2[(CO_2)_2Ca]_2$	Versuch I.	Versuch II.
Ca	19.05	18.73	18.76 pCt.

Um nun die freie Säure zu bekommen, wurde das reine bei 100^0 getrocknete Kalksalz in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers bleibt reine Dinitropyromellithsäure zurück. Sie ist vollständig farblos, riecht sehr stark sauer und wird aus Aether oder Wasser in sehr langen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Sie ist leicht schon in kaltem Wasser löslich, mehr in heissem; in Aether ist sie äusserst leicht löslich.

Sie wird auch gelöst durch Alkohol und Eisessig, ist aber unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes sind die Salze der Säure leicht löslich in Wasser und viele werden durch Sprit daraus gefällt. Im Capillarrohr erhitzt verliert die Säure Wasser ($100—160^0$) und wird schwach gelb. Höher erhitzt wird sie immer mehr gelb, und bei 203^0 zersetzt sie sich unter Gasentwickelung.

Zur Elementaranalyse wurde das Silbersalz angewendet. Es wird bereitet durch Zusatz einer sorgfältig mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure zu einer Lösung von Silbernitrat. Das Silbersalz fällt als ein goldgelber, amorpher Niederschlag.

Zur Analyse wurde es bei 100^0 getrocknet und mit Kupferoxyd gemischt, da es beim Erhitzen verpufft.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

I. 0.2793 g Substanz gaben 0.1621 g Kohlensäure.

II. 0.3954 g Substanz gaben 0.2278 g Kohlensäure.

0.5668 g Substanz gaben 18.75 ccm Stickstoff bei 7° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_6(NO_2)_2(CO_2Ag)_4$		Versuch I.	II.	
C	15.55	15.82	15.71	pCt.
N	3.63	3.77	—	»
O	24.87	—	—	»
Ag	55.96	—	—	»

Versuche, die Dinitropyromellithsäure zu der Diamidosäure zu reduciren, waren erfolglos. Mit den meisten Reductionsmitteln trat eine tief rothe Färbung ein. Aether entzieht den sauren Lösungen die rothe Substanz und färbt sich dabei mit starker Fluorescenz.

Mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die grün fluorescirt. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt tritt eine tiefrothe Färbung ein.

Es war zu erwarten, dass die Reduction besser mit dem Ester der Säure gehen würde.

Darstellung des Tetraäthylesters der Dinitropyromellithsäure.

Man erhitzt das Silbersalz der Dinitropyromellithsäure mit Jodäthyl und Aether im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden auf 100°.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt der Ester zurück. Durch Waschen mit kalter Sodalösung oder mit kaltem Alkohol wird er von etwas anhaftendem Oel befreit. Der Ester ist leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol und krystallisirt daraus in prächtigen, verzweigten, farblosen Nadeln. Nach zweimaliger Umkrystallisation ist er rein.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.1155 g Substanz gaben 0.0465 g Wasser und 0.2006 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_6(NO_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$		Versuch	
C	47.37	47.38	pCt.
H	4.39	4.37	»
O	42.10	—	»
N	6.14	—	»

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther, schwerer in Aether. Aus Ligroïn krystallisirt er in prächtigen Nadeln. Er schmilzt bei 130° und löst sich in alkoholischem Ammoniak unter vorübergehender Rothfärbung.

Reduction des Esters.

Eine völlige Reduction des Esters zu einem Diamidokörper konnte nicht erreicht werden, da sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln zunächst immer ein sehr beständiger Azokörper bildet, welcher bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure zwar eine farblose Lösung liefert, aus der ich bisher aber nichts Fassbares isoliren konnte.

Darstellung von Azopyromellithsäuretetraäthylester.

Diesen Azokörper gewinnt man auf folgende Weise:

Der Ester der Dinitropyromellithsäure wird in viel Eisessig gelöst, die Lösung bis nahe zum Sieden erwärmt und mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter stetigem Schütteln versetzt. Wenn ein Zusatz von mehr Zinkstaub nicht mehr heftig einwirkt und die rothe Farbe der Lösung in gelb übergeht, wird sofort vom ausgeschiedenen Zinkacetat abfiltrirt und dieses mit etwas heissem Eisessig gewaschen. Setzt man zu dem noch heissen Filtrat viel Wasser hinzu, so fällt der Azokörper in gelben Flocken aus, die sich bald in einen tiefrothen krystallinischen Niederschlag verwandeln.

Der Körper zeigt schwach basische Eigenschaften. Fügt man concentrirte Salzsäure zu dem Azokörper, so wird er farblos, aber bleibt ungelöst. Setzt man ein Volumen Wasser hinzu, so geht beim Erwärmen allmählich Alles in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das farblose Salz wieder aus. Fügt man aber zur heissen Lösung des Salzes in Salzsäure mehr Wasser hinzu, so krystallisirt der rothe Azokörper völlig in prächtigen, feuerrothen, glänzenden, rhombischen Tafeln aus.

Nach zweimaliger auf diesem Wege bewirkter Umkrystallisation war er rein und zeigte denselben Schmelzpunkt 134°, wie nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig.

Bei der Analyse zeigten beide Producte nach dem Trocknen bei 100° dieselbe Zusammensetzung. Die Verbrennung der mit Kupferoxyd gemischten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. Substanz aus Salzsäure krystallisirt: 0.1405 g gaben 0.0728 g Wasser und 0.2820 g Kohlensäure.

II. Substanz aus Eisessig krystallisirt: 0.1280 g gaben 0.0630 g Wasser und 0.2575 g Kohlensäure.

0.2970 g Substanz gaben 20.3 ccm Stickstoff bei 19° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_6N_2(CO_2C_2H_5)_4$		Versuch I.	II.	
C	55.10	54.75	54.86	pCt.
H	5.10	5.75	5.47	»
N	7.15	7.47	—	»
O	32.65	—	—	»

Der Körper ist tief zinnoberroth und hat einen schönen Glanz. Er ist unlöslich in Wasser oder verdünnten Säuren. Mit concentrirter Salzsäure bildet er ein farbloses Salz. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aether und schmilzt bei 134⁰. Beim Erhitzen in einem Tiegel sublimirt er ohne Zersetzung und ohne Rückstand.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali bekommt man beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether dieselbe rothe, fluorescirende Lösung, wie bei der Reduction der Dinitropyromellithsäure selbst. Durch Chromsäure und Eisessig wird der Azokörper zerstört.

Da es zweifelhaft ist, ob die Bildung der Azogruppe innerhalb eines Moleküles stattfindet oder zwischen mehreren, war es wünschenswert, durch eine Dampfdichtebestimmung sein Molekulargewicht zu ermitteln.

Versuche nach der Methode von Victor Meyer bei der Temperatur des siedenden Diphenylamins und des siedenden Schwefels waren aber wegen allmählicher Zersetzung der Substanz erfolglos.

Durolchinon.

Dinitrodurol wurde nach der Methode von Jannasch und Fittig dargestellt (Zeit, N. F. VI, 161).

Durol wird langsam in kalte, rauchende Salpetersäure eingetragen und die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Eis gegossen.

Das erhaltene Product wird durch Krystallisation aus Alkohol von einem als Nebenproduct entstehenden Oel befreit. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. Zur Reduction wird eine mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung der Substanz in Eisessig mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfällt.

Nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge extrahirt Aether das Diamidodurol, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in völlig farblosen, glänzenden Tafeln krystallisirt, die sich an der Luft schnell röthlich färben.

Versetzt man die saure Lösung desselben mit salpetrigsaurem Natron oder mit Eisenchlorid, so krystallisirt das Chinon schon in der Kälte aus. Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermaassen.

Nach entstandener Reduction fällt man das Zink mit Schwefelwasserstoff aus und setzt nun viel Eisenchlorid hinzu. In allen Fällen tritt zuerst eine tief grüne Färbung ein, die sofort einer gelben Platz macht; dann krystallisirt das Chinon in schönen, gelben Nadeln aus, die durch Aether extrahirt wurden. Das Durolchinon wurde durch zweimalige Umkrystallisation aus Ligroïn gereinigt. Es zeigte so den scharfen Schmelzpunkt 111°. Eine Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1290 g Substanz gaben 0.0815 g Wasser und 0.3259 g Kohlensäure.

Ber. für $C_6(CH_3)_4O_2$		Gefunden
C	73.18	72.86 pCt.
H	7.32	7.42 »

Das Durolchinon ist ein schöner Körper. Aus Ligroïn krystallisirt, bekommt man es in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111°. Es sublimirt sehr leicht in Nadeln und riecht nur schwach chinonartig. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton, leicht in heissem Ligroïn, aber schwer in kaltem, und ist übrigens ein sehr beständiger Körper. Durch Zinkstaub und Natronlauge, durch Schwefligsäure und durch Natriumamalgam wird es reducirt, das Durolchinon krystallisirt aber sofort beim Schütteln mit Luft wieder aus. Es löst sich nicht in Alkalien und kaum in heissem Wasser. Durch Kaliumpermanganat und Sodalösung, sowie durch Chromsäure und Eisessig wird es zerstört.

Die grosse Beständigkeit des Durolchinons lässt mich hoffen, dass es mir gelingen wird das Chinon der Pyromellithsäure darzustellen, welche die gleiche Zusammensetzung besitzt wie die Krokonsäure.

$C_5H_2O_5$	$C_{10}H_4O_{10}$
Krokonsäure.	Chinon der Pyromellithsäure.

Der Gedanke, dass diese beiden Substanzen identisch sein könnten, rührt von Hrn. Prof. v. Baeyer her, welcher mich auch veranlasst hat das Durol in dieser Richtung zu untersuchen.

544. D. Konowalow: Ueber die Rolle der Contactwirkungen bei den Erscheinungen der Dissociation.

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im XVII. Bande dieser Berichte, S. 1360, veröffentlichten Prof. Menschutkin und ich eine Abhandlung, welche die ersten Ergebnisse der von uns unternommenen Untersuchung enthielt. Der Gegenstand dieser Untersuchung, welche der Initiative des Hrn. Prof. Menschutkin ihren Ursprung verdankt, war der Verlauf der Zersetzung der zusammengesetzten Ester im Gaszustande. Obwohl wir auf diesem Gebiete die bekannten Untersuchungen von A. Wurtz haben, so kann man doch gerade aus denselben ersehen, dass man den von ihm erhaltenen Zahlen keinen definitiven Werth zuschreiben darf. A. Wurtz deutete selbst darauf hin, dass die Zeit nicht ohne Einfluss auf die erhaltenen Zahlen ist. Als Beispiel dieses Einflusses führte er[1]) zwei Dampfdichtebestimmungen des Amylbromids an, welche er bei einer und derselben Temperatur ausgeführt hat, und von denen eine rasch beendigt, bei der anderen die Erwärmung des Dampfes zehn Minuten lang fortgesetzt wurde. Die beiden Versuche gaben durchaus verschiedene Zahlen, nämlich: —4.69 bei der ersten Bestimmung und —3.68 bei der zweiten. Wie hieraus ersichtlich, boten die von Wurtz untersuchten Stoffe ein ausgezeichnetes Material für das Studium einer einfachen Zersetzung (Dissociation) im Gaszustande. Die von Prof. Menschutkin und mir angestellten Versuche zeigten in der That, dass die Zeit hier eine wichtige Rolle spielt. Ausserdem haben wir Gelegenheit gehabt, die Einflüsse anderer Art zu constatiren: die Resultate waren total verschieden je nach der Methode der Dampfdichtebestimmung, welche wir anwandten. Ich setzte voraus, dass diese Verschiedenheit der Resultate der zersetzenden Wirkung von Asbest zuzuschreiben sei, und dies wurde in der That durch unsere Versuche ausser Zweifel gesetzt. Welches sind nun die Bedingungen, unter denen sich diese Wirkung äussert? Welches sind die Körper, die letztere mit Asbest gemeinsam haben? und worauf beruht schliesslich diese merkwürdige Eigenschaft? — das sind die Fragen, die ich einer Untersuchung zu Grunde gelegt habe, mit welcher ich seitdem beschäftigt bin und deren Ergebnisse den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung bilden.

I. Versuche mit tertiärem Amylacetat.

Das für diese Versuche benutzte Amylacetat wurde aus reinem tertiären Amylalkohol und Essigsäureanhydrid dargestellt, sorgfältig

[1]) Ad. Wurtz, Sur les densités de vapeur anormales. C. R., t. LX, p. 728.

fractionirt und durch wochenlanges Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefässe mit Potasche von jeder Spur von Feuchtigkeit befreit. Die Versuche wurden mit dem V. Meyer'schen Apparat (Luftverdrängungsmethode) ausgeführt, indem sich im Gefässe desselben der zu untersuchende Stoff befand.

Den ganzen Apparat habe ich in der Weise construirt, dass erstens jede Spur von Feuchtigkeit vermieden und zweitens der Gang der Zersetzung qualitativ verfolgt werden konnte. Das Amylacetat wurde in dem Röhrchen von der Form, die Fig. I *A* darstellt, abgewogen, nachdem die dünne Röhre bei *b* zugeschmolzen war. Dann wurde das Röhrchen mit Substanz auf die Art, wie es in Fig. I *B* dargestellt ist, in den Apparat eingeführt und die Oeffnung des Apparates mit einem Kautschukpfropfen, durch welchen eine dünne, mit Hahn versehene Röhre *c* ging, zugeschlossen. Diese Röhre diente zum Füllen des Apparates mit trockener Luft oder anderen Gasen und wurde so eingestellt, dass ein leichtes Drücken genügte, um den Hals des Röhrchens mit Substanz abzubrechen und es fallen zu lassen. Diese Einrichtung bietet einen besonderen Vortheil bei der Untersuchung sehr flüchtiger Stoffe und auch im Falle eines vergleichenden Studiums der Dampfdichte einer und derselben Substanz unter verschiedenen Umständen, da man dann eine grosse Anzahl solcher Röhrchen zu derselben Zeit mit derselben Substanz füllt und sie nach einander für die Versuche verwendet. Um den Gang der Zersetzung zu verfolgen, verbinde ich den Apparat mit einem Manometer, welches mit Schwefelsäure oder Quecksilber gefüllt wird und in einer mit Wasser gefüllten Glasröhre *R* befestigt ist (Fig. II auf der folgenden Seite). Das offene Ende des Manometers wird mittelst eines Schliffstückes *d* mit der Pumpe verbunden. Ein Pappschirm *s* schützt das Manometer vor Erwärmung. Ist der Apparat auf diese Weise zusammengesetzt worden, so setzt man die Pumpe in Thätigkeit und pumpt den Apparat aus, schliesst den Hahn *d* und öffnet den Hahn *c*, wobei sich der Apparat mit gut getrocknetem

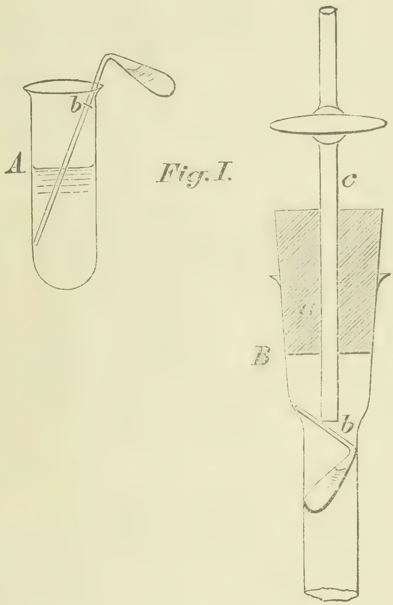


Fig. I.

Gas füllt. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Dann wird das Schliffstück *d* herausgezogen und das Manometer mit Schwefelsäure ganz gefüllt. Während der Evacuirung war darin nur so viel vorhanden, dass die Luft des Apparates abgesperrt wurde. Jetzt wartet

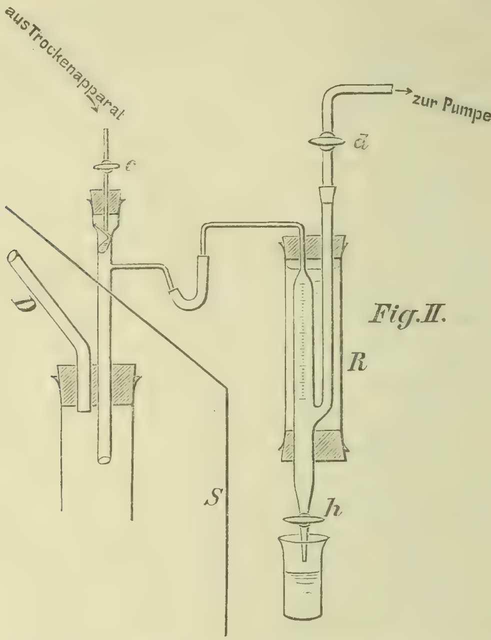


Fig. II.

man, bis die Temperatur constant wird, was an dem Stande des Manometers leicht zu sehen ist, bricht den Hals des Röhrchens mit Substanz ab und notirt die Zeit des beginnenden Versuchs. Man braucht dann nur von Zeit zu Zeit das Volum der verdrängten Luft am Manometer abzulesen, indem man das Niveau der Schwefelsäure auf gleiche Höhe in beiden Schenkeln bringt, und die Zeit zu notiren. Dabei wird immer darauf geachtet, dass die Dämpfe der Heizflüssigkeit bis in die als Kühler dienende Röhre *D* steigen.

Die Versuche.

Bei dem Aussuchen der Stoffe, die ähnlich dem Asbest eine zersetzende Wirkung auf das Amylacetat ausüben würden, habe ich mich durch folgende Ueberlegungen leiten lassen. Wenn sich hierbei dieselbe Eigenschaft der festen Körper äussert, welche sich auch in der Verdichtung der Gase auf ihrer Oberfläche zeigt, so könnte man erwarten, dass sie bei denjenigen Körpern besonders stark sein werde, deren molekulare Kräfte nicht den Zustand des stabilsten Gleich-

gewichtes erreicht haben. Man weiss z. B., dass viele amorphe Stoffe einen Ueberschuss der Energie im Vergleich mit ihrem krystallinischen Zustande besitzen. Solche Körper habe ich auch für meine Untersuchung benutzt. Die Auswahl derselben war durch die Bedingung begrenzt, dass zwischen ihnen und dem Amylacetat keine chemische Wirkung stattfinden durfte. Ich lasse die erhaltenen Resultate folgen.

Kieselsäure, aus einer alkoholischen Lösung gefällt und ausgeglüht. Im Nachstehenden bezeichne ich durch: S das Gewicht der Substanz, z Dauer des Versuchs in Minuten, v Volum der verdrängten Luft in Cubikcentimetern, Δ die Dampfdichte des Amylacetats und p den ihr entsprechenden Bruchtheil des zersetzten Amylacetats in Procenten nach der Formel: $p = 100 \frac{\Delta_t - \Delta}{\Delta}$ berechnet, wo Δ_t die theoretische Dampfdichte des Amylacetats bedeutet und 4.50 beträgt.

Versuch XIX im Anilindampf.

S = 85.2 mg; Barometerstand — 758.9; Temperatur der Luft 21°.

z =	5	10	15	20	40
v =	17	19.15	20.8	22.0	24.2
Δ =	4.18	3.71	3.42	3.23	2.94
p =	7.65	21.3	31.65	39.3	53.1

Die Zersetzung erreicht schon in 40 Minuten 53.1 pCt.

Versuch XX im Anilindampf.

S = 67.2 mg; Barometerstand — 767.1; Temperatur der Luft 21°.

z =	5	10	15	20	25	30	35
v =	13.8	15.9	17.15	18.2	18.9	19.3	19.65
Δ =	4.03	—	3.24	—	2.94	—	2.83
p =	11.65	—	38.9	—	53.12	—	59.1

Versuch XXII im Anilindampf.

Quarz, ein reiner Krystall, fein gestossen.

S = 87.2 mg; Barometerstand — 747; Temperatur der Luft 20.2°.

z = 10; v = 15.2; Δ = 5.03.

Anstatt der Zersetzung findet hier eine bedeutende Verdichtung des Dampfes auf der Oberfläche des Pulvers statt. Die Abwesenheit der Zersetzung wurde auch durch den directen Versuch bewiesen, indem man den Apparat abkühlte, das Amylacetat mit absolutem Alkohol auszog und auf die Anwesenheit der freien Säure mit Barytwasser prüfte.

Schwefelsaures Baryum, aus der Lösung von Baryumchlorid durch Schwefelsäure gefällt und ausgeglüht.

Versuch XXXIII im Anilindampf.

S = 121.2; Barometerstand — 754.1; Temperatur der Luft 23.5°.

z =	5	10	15
v =	27.8	31.7	33.5
Δ =	3.69	—	3.06
p =	21.9	—	47.1

Versuch CXVIII im Anilindampf.

S = 91.2; Barometerstand — 743.3; Temperatur der Luft 20°.

z =	5	10	15	20
v =	19.3	21.5	23.4	24.6
Δ =	4.01	—	3.31	3.14
p =	12.2	—	35.8	43.2

Das tertiäre Amylacetat zersetzt sich unter dem Einflusse des schwefelsauren Baryums.

Schwefelsaures Calcium giebt ein sehr geeignetes Mittel an die Hand für das Studium der Wirkung des Zustandes eines Körpers auf die Intensität seiner Contactwirkung. Bekanntlich besitzt das schwefelsaure Calcium sehr verschiedene Eigenschaften, je nach der Art wie sein Hydrat, der Gyps, entwässert wird. Wird es bei einer Temperatur, die unter Rothglühhitze liegt, entwässert, so verbindet es sich mit Wasser, und zwar um so rascher, je rascher es entwässert wurde. Bei der Rothglühhitze entwässert, geht der Gyps in Anhydridform über und verliert die Eigenschaft, sich mit Wasser zu verbinden (todtgebrannter Gyps). Die nachstehenden Versuche zeigen, dass auch die Contactwirkung dieser verschiedenen Modificationen des schwefelsauren Calciums verschieden ist.

Versuch XXXVIII im Anilindampf.

$CaSO_4 + 2H_2O$ entwässert durch 10stündige Erwärmung auf 150°.

S = 79.8; Barometerstand — 750; Temperatur der Luft 22°.

z =	5	10	15
v =	22.0	23.3	24.0
Δ =	3.10	2.93	2.84
p =	45.1	—	58.4

Versuch XL im Anilindampf.

$CaSO_4 + 2H_2O$ wurde 5 Minuten lang in einem Platintiegel bei tüchtigem Umrühren auf einem Bunsen'schen Brenner erwärmt, wobei es vollkommen entwässert wurde.

S = 78.0 mg; Barometerstand — 746.3; Temperatur der Luft 23.2°.

z =	5	10	15	25	35
v =	24.9	26.2	26.6	26.7	26.7
Δ =	2.62	—	2.45	2.44	2.44
p =	71.7	—	83.7	—	—

Versuch XLI im Anilindampf.

$CaSO_4 + 2H_2O$ wurde 45 Minuten über einem Bunsen'schen Brenner erwärmt.

S = 59.0 mg; Barometerstand — 749.1; Temperatur der Luft 24.5°.

z =	5	10	15	20	30
v =	11.8	12.4	12.8	13.3	14.0
Δ =	4.28	—	3.94	—	3.61
p =	5.1	—	14.3	—	24.7

Versuch XLII im Anilindampf.

$CaSO_4 + 2H_2O$ wurde zwei Stunden auf einem Bunsen'schen Brenner erwärmt.

S = 75.2 mg; Barometerstand — 742; Temperatur der Luft 24.5°.

z =	5	10	15	20	30
v =	14.6	14.8	15	15.2	15.6
Δ =	4.45	—	4.33	—	4.16
p =	1.1	—	3.98	—	8.2

Wie die Versuche zeigen, nimmt die Contactwirkung des Anhydrids mit der Dauer seiner Erhitzung vor dem Versuch ab.

Obwohl Magnesia ein Pulver darstellt, welches seiner Feinheit nach der Kieselsäure sehr nahe steht, äussert es keine Wirkung auf Amylacetat.

Versuch VIII im Anilindampf.

S = 80.9 mg; Barometerstand — 753.7; Temperatur der Luft 18°.
z = 10; v = 14.5; Δ = 4.59.

Versuch XXIX im Anilindampf.

S = 73.8 mg; Barometerstand — 758.0; Temperatur der Luft 22°.

z =	5	10	15	20
v =	13.8	13.9	13.9	13.9
Δ =	4.48	4.45	4.45	4.45

Kohle. Die Untersuchungsmethode, welche hier benutzt wird, lässt nur diejenigen Sorten der Kohle in dieser Beziehung prüfen, welche eine unbedeutende Gasabsorption zeigen. Saussure hat be-

merkt, dass das Gasabsorptionsvermögen der Kohle im Zusammenhange mit ihrer Capillarstructur steht und dass solche Sorten, wie die Kohle aus Kork, welche keine Capillarstructur besitzt, obwohl sie ein ausserordentlich voluminöses Pulver darstellt, ein ganz unbedeutendes Absorptionsvermögen äussert[1]). In Uebereinstimmung hiermit habe ich beobachtet, dass bei der Anwendung von Holzkohle oder Korkkohle, als Unterlage im Apparat, ganz verschiedene Resultate erhalten werden.

Versuch X im Anilindampf.

Holzkohle in Stücken von 1—2 mm Durchmesser. S = 86.2; v = 3.2; z = 10.

Da bei der normalen Dichte des Amylacetats dem Gewichte 86.2 mg ein verdrängtes Luftvolum v von circa 16 ccm entspricht, so zeigt sich hier eine sehr grosse Absorption.

Versuch XVIII im Anilindampf.

Korkkohle. S = 73.5 mg; Barometerstand — 736.8; Temperatur der Luft 22.5.

z =	5	10	15	20
v =	12.8	13.4	13.8	13.8
Δ =	—	—	4.60	4.56

Das tertiäre Amylacetat zeigt eine normale Dichte. Der Versuch ging langsam, weil das Röhrchen von dem voluminösen und schlecht leitenden Kohlenpulver umgeben war und sich nur langsam erwärmte.

Versuch XLIX im Anilindampf.

Thierkohle. S = 80.0; Barometerstand — 754.1; Temperatur der Luft 23°.

z =	5	10	15	20	30
v =	18.0	21.0	21.7	22.2	22.4
Δ =	3.76	—	3.12	—	3.02
p =	19.7	—	44.3	—	49.1

Mit der Thierkohle zeigt sich eine Zersetzung des Amylacetats.

Chlornatrium (NaCl), gut über Schwefelsäure getrocknet.

Versuch XXI im Anilindampf.

S = 78.1 mg; Barometerstand — 767.1; Temperatur der Luft 21.2°.

z =	5	10	15
v =	14.3	14.3	14.3
Δ =	4.51	4.51	4.51.

Eine normale Dichte.

[1]) Saussure, Gilbert's Annalen, Bd. XLVII, S. 113.

Die Störungen. Ich gehe jetzt zu den Störungen über, welche bei diesen Contactwirkungen stattfinden und welche den Werth der negativen Versuche, d. h. solcher, wo keine Wirkung beobachtet wurde, sehr vermindern. Die erste Bedingung der Contactwirkung ist die vollkommene Reinheit der Oberfläche. Die Wichtigkeit dieser Bedingung hat schon Faraday bei seiner Untersuchung über die Entzündung des explosiven Gemisches durch Platin nachgewiesen[1]). Dasselbe ergeben auch meine Versuche mit Amylacetat und Platin, dessen Contactwirkungen schon an verschiedenen Gasen beobachtet wurden.

Versuch II im Anilindampf.

Ein neues, dünnes Platinblech wurde in kleine Stücke zerschnitten, welche dann zusammengerollt, ausgeglüht und in das Gefäss vom Meyer'schen Apparat eingeführt wurden.

S = 112.5 mg; Barometerstand — 754.7; Temperatur der Luft 19.0°.

$z = 30;\ v = 20.4;\ \Delta = 4.60.$

Das Ende des Versuches war sehr deutlich. Zersetzung ist nicht zu bemerken.

Versuch VI im Anilindampf.

Es wurde aus demselben Platinblech eine Hülse von der Grösse gemacht, dass sie drei Viertel des Gefässes bedecken konnte; sie wurde in das Gefäss eingeführt und dasselbe dann an die Röhre des Apparates angelöthet.

S = 89.2 mg; Barometerstand — 759.1; Temperatur der Luft 20.3°.

z =	5	10
v =	18.0	18.0
Δ =	4.53	4.53

Es findet auch hier keine Zersetzung statt.

Versuch XLVIII im Anilindampf.

Es wurde dann dieselbe Platinhülse mit starker, warmer Schwefelsäure 5 Minuten lang behandelt, mit destillirtem Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 63.9 mg; Barometerstand — 738.2; Temperatur der Luft 22.3°.

z =	5	10	15	20	30
v =	15.4	16.9	17.8	18.5	19.3
Δ =	3.57	—	3.09	—	2.85
p =	26.5	—	45.7	—	57.9

Es findet eine energische Zersetzung statt.

---

[1]) Michael Faraday, Ueber das Vermögen der Metalle und anderer starrer Körper, Gase mit einander zu verbinden. Pogg. Ann., Bd. XXXIII, S. 149.

Versuch LXVI im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuch wurde der Apparat mit Platinhülse drei Monate lang aufbewahrt, wieder mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 102.6 mg; Barometerstand — 751.5; Temperatur der Luft 24.1°.

z =	5	10	15	20	30
v =	23.0	25.1	26.6	27.7	29.9
Δ =	3.79	—	3.39	—	3.01
p =	18.7	—	33.9	—	49.6

Die Zersetzung geht fast mit derselben Geschwindigkeit wie vorher, was beweist, dass die Behandlung mit Schwefelsäure nicht etwa eine temporäre Erregung der Oberfläche des Metalls bewirkte, sondern nur zur Reinigung desselben diente. Faraday zeigte (l. c.), dass nur die Behandlung mit Säuren ein sicheres Mittel zur Reinigung des Platins bietet und dass das Glühen des Metalls oft zu dem entgegengesetzten Resultate führt, wobei die Oberfläche ihren Glanz verliert und matt wird.

Was nun die Reinheit der Substanz selbst, des Amylacetats, anbetrifft, so habe ich ähnliche Beobachtungen gemacht, wie Faraday bezüglich des Einflusses, welchen gewisse Beimischungen auf die Entzündbarkeit des explosiven Gemisches durch Platin ausüben. Es wurde ein neues Präparat von Amylacetat aus ganz reinem Amylalkohol und Essigsäureanhydrid dargestellt, gewaschen und über Chlorcalcium nur 24 Stunden getrocknet. Es kochte bei 122.5 — 124.5°. Bei der Prüfung mit schwefelsaurem Baryum ergab es folgendes Resultat.

Versuch LXXXIV im Anilindampf.

S = 87.5 mg· Bar. 758.9; Temp. der Luft 21.5°.

z =	5	10	15	20
v =	16.5	17.5	18.5	19.4
Δ =	4.42	—	3.94	3.76
p =	1.9	—	13.1	19.7

Wie man sieht, ist die Geschwindigkeit der Zersetzung viel kleiner, als bei den oben angeführten Versuchen. Jetzt wurde das Präparat noch 48 Stunden über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ergab folgendes Resultat mit Baryumsulfat.

Versuch LXXXV im Anilindampf.

S = 86.0 mg; Bar. 775.0; Temp. der Luft 22°.

z =	5	10	15	20
v =	16.8	18.5	20.1	21.4
Δ =	4.30	—	3.60	3.38
p =	4.5	—	25.0	33.1

Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist jetzt viel grösser, doch erreicht sie nicht den Werth der früheren Versuche. Nun wurde die Flüssigkeit zwei Wochen lang über geschmolzener Potasche stehen gelassen und nochmals mit Baryumsulfat geprüft.

Versuch CXIX im Anilindampf. Apparat mit Stickstoff gefüllt.

S = 77.7 mg; Bar. 743.3; Temp. des Stickstoffs 20.2°.

z =	5	10	15	20
v =	17.8	20.6	22.4	23.6
Δ =	3.70	3.20	2.95	2.80
p =	21.6	—	52.7	60.8

Versuch CXX im Anilindampf. Apparat mit Kohlensäure gefüllt.

S = 94.2; Bar. 743.3; Temp. der Kohlensäure 20.4°.

z =	5	10	15	20
v =	21.2	22.8	23.8	24.8
Δ =	3.77	—	3.30	3.22

Diese Zahlen müssten noch wegen der Abweichung in der Ausdehnung der Kohlensäure corrigirt werden.

Versuche mit Glas. Besonders wichtig war es, zu untersuchen, ob auch durch das Glas eine zersetzende Contactwirkung auf den Dampf des tertiären Amylacetats ausgeübt wird. Das Glas wurde in zweierlei Formen gebraucht: als Pulver und als Glaswolle. Im letzten Falle stellte ich wie bei den Versuchen mit Platin eine Hülse dadurch her, dass ich zwei U-förmig gebogene, dünne Glasstäbe mit Glaswolle umwickelte. Diese wurden dann in das Gefäss des Apparats eingeführt und dasselbe an die Röhre angeschmolzen.

Glaspulver. Ich stellte aus einem und demselben leicht schmelzbaren Glasstab vier Sorten Glaspulver von wachsender Feinheit her, so dass die Körner der ersten Sorte etwa 1—2 mm im Durchmesser hatten und die der letzten von der Feinheit waren, welche man durch einstündiges Zerreiben im Achatmörser erreicht. Die Versuche, welche mit diesen vier Sorten Glaspulver ausgeführt waren, zeigten eine mit der Feinheit des Pulvers wachsende, die normale bedeutend überschreitende Dampfdichte des Amylacetats. Für das feinste Pulver wurde $\Delta = 5.47$ gefunden.

Das Ende des Versuchs war immer sehr deutlich, und, obwohl man die Erwärmung des Dampfes noch fortsetzte, bemerkte man keine Vergrösserung des Volumens. Man beobachtet hier eine Absorption des Dampfes, welche im letzten Fall einen bedeutenden Werth erreicht. Die Grösse der Absorption wird aber sehr vermindert, wenn

Glaspulver mit destillirtem Wasser behandelt und nachher getrocknet wird.

Durch das Glaspulver wird also das tertiäre Amylacetat nicht zersetzt.

Die Abwesenheit der Zersetzung wurde auch direct bewiesen, indem man den Apparat abkühlte, das Amylacetat mit absolutem Alkohol auszog und diese Lösung auf die Quantität der freien Säure prüfte.

Glaswolle. Ganz andere Resultate wurden mit der Glaswolle erhalten. Glaswolle wurde mit Salpetersäure (1.4), Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Versuch XXVII im Anilindampf.

S = 85.6; Bar. 761.6; Temp. der Luft 19.4°.

z =	5	10	15	20	25
v =	16.3	17.1	17.4	18.0	18.8
Δ =	4.33	—	4.06	3.93	3.76
p =	3.9	—	11.3	—	19.7

Versuch XXVIII im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuch wurde der Dampf des Amylacetats durch einen Strom trockener Luft aus dem Apparat ausgetrieben.

S = 78.6 mg; Bar. 761.6; Temp. der Luft 22.1°.

z =	5	10	15	20	25
v =	15.2	15.65	16.1	16.4	16.7
Δ =	4.31	—	4.07	—	3.90

Versuch XXX im Anilindampf.

Dieselbe Glaswolle im Strom von Chlorwasserstoff bei 250° zwei Stunden erwärmt.

S = 91.3 mg; Bar. 759.8; Temp. der Luft 20.3°.

z =	5	10	15	20
v =	18.4	19.6	20.7	21.6
Δ =	4.13	—	3.68	3.53

Das tertiäre Amylacetat wird durch die Glaswolle zersetzt, und diese Wirkung scheint nicht von der besonderen Zusammensetzung derselben, sondern von ihrer Form abzuhängen, denn das aus dieser Wolle dargestellte Pulver verhielt sich gegen den Dampf des Amylacetats, wie es auch früher beobachtet wurde. Man weiss, dass die Form der Oberfläche auch sehr die Absorption beeinflusst[1]).

[1]) H. Kayser, Wied. Ann. Bd. XIV, S. 450.

II. Zersetzung des tertiären Amylchlorids.

Bei der Abwesenheit der Glaswolle ist die von mir bis jetzt angewandte Methode nicht empfindlich genug, um die Zersetzung des Amylacetats durch das Glas bei 183° zu constatiren. Selbst bei 210° zeigt das Manometer schon 5 Minuten nach dem Fallen des Röhrchens mit Substanz keine merkliche Vergrösserung des Volums. Obwohl bei der Anwendung des Quecksilberverdrängungsverfahrens schon bei 182° eine Zersetzung des Amylacetats beobachtet wurde, war doch die Geschwindigkeit dieser Zersetzung viel zu klein, um eine Bequemlichkeit für das Studium zu bieten. Bei dem tertiären Amylchlorid dagegen zeigt sich die Zersetzung selbst im Amylalkoholdampf deutlich. Es fragt sich nun, ob diese Zersetzung, welche auch in Abwesenheit jedes fremden Stoffes im Glasgefässe vor sich geht, durch die Wirkung der Wärme allein verursacht wird oder eine Folge der Contactwirkung der Glaswände des Gefässes ist. Um diese Frage zu lösen, habe ich die Versuche auf zweierlei Weise angestellt: mit grosser Glasoberfläche von unbekannter Grösse und in Glasgefässen mit bekannter Oberfläche aus verschiedenem Glase.

Die theoretische Dampfdichte des Amylchlorids beträgt $\Delta_t = 3.69$.

Versuch XXIII im Anilindampf.

Glaswolle (Hülse aus Glaswolle). S = 65.3 mg; Bar. 759; Temp. der Luft 21°.

z =	5	10	15
v =	21.6	21.9	22.0
Δ =	2.54	—	2.5
p =	45.2	—	47.6

Versuch XXIV im Anilindampf.

Derselbe Apparat, mit der Hülse aus Glaswolle mit Salpetersäure (1.4) behandelt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 85.1 mg; Bar. 758; Temperatur der Luft 21°.

z = 5; v = 28.8; Δ = 2.41.

Versuch XXV im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuch wurde durch den Apparat trockene Luft geleitet, indem man die Erwärmung fortsetzte, dann ein neues Röhrchen mit Substanz eingesetzt und der Apparat mehrmals (wie gewöhnlich) ausgepumpt.

S = 83.5 mg; Bar. 758; Temperatur der Luft 21°.

z =	5	10	15	20
v =	24.1	26.6	28.3	28.7
Δ =	2.89	—	2.42	—
p =	27.9	—	52.9	—

Es wurde die Erwärmung des Apparats mit dem Dampf des Chloramyls noch zwei Stunden fortgesetzt und dann der folgende Versuch gemacht.

Versuch XXVI im Anilindampf.

S = 86.2 mg; Bar. 758; Temperatur der Luft 21.5°.

$z = 5; \quad v = 29.2; \quad \varDelta = 2.47.$

Alle Versuche zeigen übereinstimmend eine rasche Zersetzung des tertiären Amylchlorids unter dem Einfluss der Glaswolle. Der katalytische Charakter der Erscheinung zeigt sich deutlich, da die von der Glaswolle ausgeübte Wirkung bei der Widerholung der Versuche nicht erschöpft wird.

Versuch XXII im Anilindampf.

Glaspulver. S = 74.4 mg; Bar. 754; Temperatur der Luft 19.5°.

z =	5	10	15
v =	22.6	23.8	24.0
$\varDelta$ =	2.74	—	2.58
p =	34.7	—	43.1

Versuch XXXV im Anilindampf.

Glaspulver mit Salpetersäure (1.4) 45 Minuten erwärmt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 79.2 mg; Bar. 752.8; Temperatur der Luft 22°.

z =	5	10	15	20
v =	24.7	27.6	29.2	30.8
$\varDelta$ =	2.73	—	—	2.25

Versuch XLIV im Anilindampf.

Dasselbe Glaspulver eine Woche lang mit Salpetersäure behandelt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 63.5 mg; Bar. 742; Temperatur der Luft 24.5°.

z =	5	10	15	20
v =	22.2	23.6	23.9	23.9
$\varDelta$ =	—	—	2.29	—

Versuch LXXXIII.

Um mich zu überzeugen, dass die Zersetzung nicht etwa durch die zufälligen Beimischungen, sondern durch das reine Glaspulver bewirkt wird, habe ich einen Versuch auf folgende Art angestellt. Es wurden in das Gefäss des Meyer'schen Apparats drei grosse Batavische Thränen (Larmes bataviennes) eingelegt und dasselbe dann an die Röhre angeschmolzen. Der Apparat wurde mit absolutem Alkohol

gewaschen, getrocknet und mit trockener Luft gefüllt. Durch das Schütteln des Apparats bewirkte man das Zerbrechen der Thränen, und das aus ihnen entstandene Glaspulver sammelte sich auf dem Boden des Gefässes. Der mit diesem Apparat ausgeführte Versuch ergab folgendes Resultat.

S = 51.8 mg; Bar. 755; Temperatur der Luft 20°.

z =	5	10	15	20
v =	15.5	17.1	18.1	18.8
Δ =	—	—	—	2.3

Sämmtliche Versuche zeigen übereinstimmend eine rasche Zersetzung des tertiären Amylchlorids unter dem Einflusse des Glaspulvers.

Die Störungen. Die oben angeführten Versuche zeigen, dass bei der Anwendung grosser Glasoberflächen die Zersetzung des Chloramyls sehr beschleunigt wird. Auch hier unterliegt aber diese Contactwirkung der Oberfläche denselben Bedingungen, wie bei der Zersetzung des Amylacetats. Diese Bedingungen sind: die Reinheit der Oberfläche und die Reinheit der Substanz.

Die Bedeutung der Reinheit der Oberfläche geht auch hier aus den Versuchen mit Platin hervor.

Versuch XVII im Anilindampf.

Platinhülse aus neuem, blankem Platinblech im Gefässe des Meyer'schen Apparats.

S = 67.4 mg; Bar. 755; Temp. der Luft 23°.

z =	5	10	15	20
v =	14.65	15.2	15.7	16.2
Δ =	3.88	3.75	—	3.51

Versuch XLVII im Anilindampf.

Dieselbe Platinhülse mit Schwefelsäure, wie oben beschrieben, behandelt.

S = 47.5 mg; Bar. 738.2; Temperatur der Luft 21°.

z =	5	10	15	20	25
v =	15.4	16.6	17.2	17.7	18.0
Δ =	2.65	—	2.37	—	2.26

Versuch C.

Wiederholung des vorhergehenden Versuchs, wobei der Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, ergab für die Dampfdichte des Chloramyls 2.68 nach 20 Minuten langem Erwärmen des Dampfes.

Bei den Versuchen mit Glas stört die Anwesenheit der Feuchtigkeit die zersetzende Wirkung desselben.

Versuch XLVI im Anilindampf.

Glaspulver mit Salpetersäure benetzt, dann mit destillirtem Wasser behandelt und bei 110° getrocknet. Vor dem Versuch wurde durch den Apparat eine Stunde lang durch Watte filtrirte Luft bei 183° hindurchgesogen, die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen.

S = 65.8 mg; Bar. = 749; Temp. der Luft = 15°; z = 30; v = 17.2; Δ = 3.22.

Was nun die Reinheit des tertiären Chloramyls anbetrifft, so kann ich auch einige Versuche anführen, welche zeigen, dass durch gewisse Beimischungen besonders bei der Anwesenheit der Feuchtigkeit die Zersetzung des tertiären Amylchlorids in Glasgefässen verzögert wird. Ich habe für diese Versuche ein Präparat des Chloramyls gebraucht, welches nicht sorgfältig genug getrocknet und fractionirt wurde.

Versuch LIII ohne Unterlage, im Anilindampf.

S = 66.8 mg; Bar. = 750; Temp. der Luft = 21.5°.

z =	5	10	15	20	25	30
v =	15.2	15.4	15.4	15.5	15.5	15.6
Δ =	—	3.67	3.67	—	—	3.60

Versuch LII ohne Unterlage, im Anilindampf.

S = 69.6 mg; Bar. = 751.5; Temp. der Luft = 18.0°; z = 30; v = 15.6; Δ = 3.73.

Bei diesem Versuch wurde der Apparat mit Zimmerluft gefüllt; Die verdrängte Luft wurde über Wasser aufgefangen. Das Ende des Versuchs war sehr deutlich und es kam nach 30 Minuten keine Blase mehr. Eine Zersetzung äusserte sich gar nicht.

Bestimmung der Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyldampfes in den Gefässen aus verschiedenem Glase. Alle oben angeführten Versuche deuten schon darauf hin, dass die Zersetzung des tertiären Chloramyls bei 183° durch die Wirkung der Glasoberfläche hervorgerufen wird. Noch schärfer wird dieser Schluss durch die Versuche in den Gefässen aus verschiedenem Glase bewiesen. Es zeigte sich nämlich dabei, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyldampfes bei 183° vollkommen von der Natur der Oberfläche des Gefässes abhängt und bei einer passenden Auswahl desselben ganz unbemerkbar wird.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in einem Apparat von der folgenden Construction (Fig. III). Der Dampf des Amylchlorids befand sich in der Messröhre *a* (in $^{1}/_{10}$ ccm getheilt), an welche eine andere Röhre *c* angeschmolzen wurde. Mit Hülfe des mit Quecksilber gefüllten beweglichen Gefässes *e* konnte man das Quecksilberniveau in beiden Röhren *a* und *c* auf gleicher Höhe erhalten. Die Erwärmung geschah in der Weise, dass man im Kolben *D* Anilin kochen liess. Um dem Zerfressen der Pfropfen vorzubeugen, wurde der Pfropfen *f* (aus zwei Theilen bestehend) mit einer Quecksilberschicht bedeckt, die zwei anderen Pfropfen *m* und *n* wurden durch Asbestlagen geschützt. Die Dämpfe des Anilins stiegen bis in die seitlich an die Erwärmungsröhre angeschmolzene Röhre *k* und flossen in den Kolben *D* zurück.

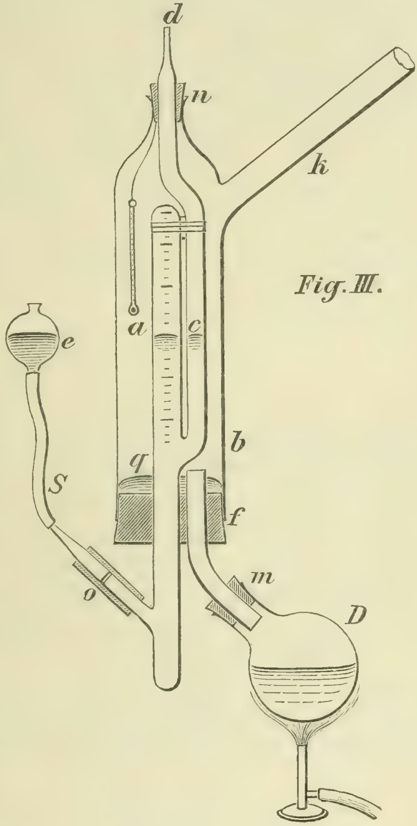


Fig. III.

Das Füllen des Apparats geschah in folgender Weise. Man befestigte den Apparat in fast horizontaler Stellung, wie es die Fig. IV (vergl. die folgende Seite) darstellt und verband die Röhre *d* mittelst eines Schlauchs mit der Capillarröhre *h* (beinahe von der Barometerhöhe), welche in warmes Quecksilber tauchte, und die Röhre *o* mit der Pumpe. Nachdem der Apparat mit einem Bunsen'schen Brenner gut erwärmt worden war, setzte man die Pumpe in Thätigkeit. Das Quecksilber stieg durch die Röhre *h* und füllte den Apparat. Dann wurde der Kautschukschlauch bei *d* mit einer Klemme geschlossen, der Apparat in verticaler Stellung befestigt, und das Röhrchen mit Substanz durch die Oeffnung *o* in die Messröhre eingeführt. Jetzt setzte man alle anderen Theile des Apparats zusammen, machte die Oeffnung *d* auf und erwärmte das Anilin. Stiegen die Dämpfe desselben bis auf den höchsten Punkt der Messröhre *a*, so wurde das Volum abgelesen, indem man das Quecksilber auf die gleiche Höhe einstellte, und darauf

die Zeit notirt. Ich stellte eine Anzahl solcher Apparate her und bestimmte die Geschwindigkeit der Zersetzung des tertiären Chloramyls. Trotzdem, dass bei der Ausführung dieser Versuche Temperatur, Druck, Dimensionen des Apparats und überhaupt alle Be-

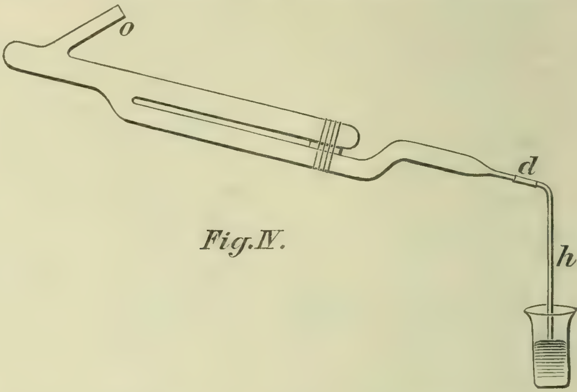


Fig. IV.

dingungen des Versuchs gleich waren, wurden doch ganz verschiedene Resultate erhalten. Es wurde z. B. in einer Röhre, die ich als Röhre *A* bezeichne, in 10 Minuten schon 57 pCt. des Chloramyls zersetzt, in einer anderen Röhre *B* zersetzten sich in einer Stunde erst 13 pCt. Es blieb nichts übrig als diese Verschiedenheit der Resultate der verschiedenen Wirkung der Glasoberflächen der Röhre zuzuschreiben. Um diesen Schluss noch mehr zu bestärken, stellte ich aus der ersten Röhre *A* einen Meyer'schen Apparat her (nach Luftverdrängungsverfahren), indem ich die Messröhre meines Apparats abschnitt und sie in das Gefäss des Meyer'schen verwandelte. Die mit diesem Apparat ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat.

Versuch LXIX im Anilindampf.

S = 24.5 mg [1]; B_0 = 742.4; t_z = 22°.

z =	5	10	15	20
v =	6.4	7.3	7.8	8.3
Δ =	3.27	—	—	2.52
p =	12.8	—	—	46.4.

Versuch LXXII im Anilindampf.

Wiederhohlung des Versuchs LXIX. S = 42.6; Bar. = 722.7; Temp. der Luft = 21.5°;

z =	5	10	15	20
v =	10.8	11.7	12.5	13.2
Δ =	3.46	—	—	2.83
p =	9.8	—	—	30.7

---

[1]) Das Gewicht der Substanz wurde absichtlich so klein genommen, da das Volum der Röhre nur 60 ccm betrug.

Beide Versuche ergaben eine Zersetzungsgeschwindigkeit, mit welcher die früher auch nach demselben Verfahren (ohne Unterlage) in anderen Gefässen bestimmte in keinem Vergleiche steht. Diese Röhre (A) wurde aus einem leicht schmelzbaren Glase kurz vor dem Versuch angefertigt. Nun nahm ich eine schwer schmelzbare Röhre, die schon Jahre lang in unserem Laboratorium aufbewahrt wurde. Zwei aus dieser Röhre construirte Meyer'sche Apparate ergaben folgendes Resultat.

Versuch LXX im Anilindampf.

S = 42.1 mg; Bar. = 735.5; Temp. der Luft = 22°;

z =	5	10	15	20
v =	9.65	9.8	9.9	10.0
Δ =	—	—	—	3.64

Versuch LXXI im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuche wurde der Dampf des Chloramyls durch einen Strom trockener Luft ausgetrieben und der Versuch wiederholt.

S = 47.4 mg; Bar. = 735.5; Temp. der Luft = 22°;

z =	5	10	15	20
v =	11.0	11.1	11.1	11.1
Δ =	3.72	3.69	3.69	3.69

Versuch LXXVI im Anilindampf.

Ein anderer Apparat aus derselben Röhre. S = 41.4 mg; Bar. = 750.3; Temp. der Luft = 22°;

z =	5	10	15	20
v =	9.3	9.5	9.6	9.6
Δ =	—	—	3.65	3.65

Man bemerkt hier kaum eine Zersetzung des Chloramyls. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die für alle diese Versuche, so wie auch für die Versuche LXIX und LXXII, benutzte Substanz aus demselben Präparat des Chloramyls zu gleicher Zeit abgewogen wurde. Die Oberfläche der alten, schwer schmelzbaren Röhre zeigte sich also inactiv; das ist aber nicht der Fall bei der frischen Oberfläche des aus dieser Röhre dargestellten Pulvers.

Versuch LXXIII im Anilindampf.

Glaspulver aus der schwer schmelzbaren Röhre im Apparate, welcher für die Versuche LXX und LXXI diente. S = 71.1 mg; Bar. = 725.1; Temp. der Luft = 23°;

z =	5	10	15	20
v =	25.55	25.95	25.95	25.95
Δ =	—	2.41	2.41	2.41
p =	—	53.1	53.1	53.1

Das Pulver ist sehr activ. Dementsprechend zeigte sich auch eine frisch hergestellte, schwer schmelzbare Röhre ziemlich activ, indem ein mit dieser Röhre ausgeführter Versuch eine deutliche Zersetzung zeigte.

Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyldampfes. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des tertiären Chloramyls ändert sich mit der Natur der Wände des Gefässes, in welchem die Zersetzung vor sich geht; bei einer und derselben Oberfläche hängt sie aber auch von dem Druck ab. Die Versuche, welche diese Abhängigkeit zeigten, wurden mit dem oben (Fig. III) beschriebenen Apparat ausgeführt. Es wurde nur die Röhre d mit einem starkwandigen Gefäss verbunden, in welchem der gewünschte Druck hergestellt wurde. Zu dem Ende wurde, im Falle grosser Druck (über einer Atmosphäre) nöthig war, Wasser aus der Wasserleitung in dies Gefäss so lange eingelassen, bis der Druck den gewünschten Werth erreicht hatte, im umgekehrten Falle (unter einer Atmosphäre) wurde die Luft im Gefässe verdünnt.

Ich habe mich zuerst überzeugt, dass in derselben Röhre bei der Wiederholung des Versuchs übereinstimmende Werthe für die Geschwindigkeit der Zersetzung unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Ich lasse die Resultate, welche mit einer und derselben Röhre sich ergaben, folgen:

Versuch 1. $T = 182^0.5$; $B_0 = 765.1$; $S = 49.6$ mg.

z =	0	30	60	90	120	150	180
v =	16.9	18.9	19.9	20.95	21.9	22.65	23.35
Δ =	3.79				2.98	2.86	2.77

Versuch 2. $T = 182^0.5$; $B_0 = 766.0$; $S = 49.6$ mg.

Nach Beendigung des vorigen Versuchs wurde der Apparat abgekühlt, wobei das Quecksilber in die Messröhre stieg und sie vollkommen füllte, was auf volle Wiedervereinigung des Chlorwasserstoffs und Amylens deutete, und der Versuch wiederholt.

z =	0	30	60	90	120	150	180
v =	17.0	18.7	19.85	20.95	21.8	22.6	23.35
Δ =	3.80	3.46	3.26	3.09	2.97	2.86	2.77
p =	0	6.6	13.2	19.4	24.2	29.0	33.2

Versuch 3. T = 182°.5; B_0 = 757.2; S = 33.4 mg.

z =	0	30	60	90	120	150
v =	11.95	13.05	13.7	14.25	14.75	15.3
Δ =	3.68	3.37	3.22	3.09	2.98	2.87

Alle drei Versuche zeigen vollkommene Uebereinstimmung. Nach dem Versuch 2 wurde der Apparat abgekühlt und nachher ein neuer Versuch unter geringem Druck gemacht.

Versuch 4. T = 182°.5; Druck 368.2; S = 33.4.

z =	0	30	60	90	120	150	180	210	240
v =	23.9	26.15	27.55	28.95	30.3	31.45	32.5	33.45	34.35
Δ =	3.73	3.41	3.23	3.08	2.94	2.83	2.74	2.66	2.59
p =	0	8.2	13.9	19.8	25.5	30.4	34.7	38.7	42.1

Versuch 5. T = 181°; S = 33.4 mg.

Da der Druck bei diesem Versuch nicht ganz constant war, so wird er bei jeder Beobachtung angeführt und durch H bezeichnet.

z =	30	60	90	120	150	180	240	780
v =	25.9	27.15	28.2	29.3	30.25	31.1	32.7	40.4
H =	369.8	367.8	367.4	366.4	366.0	365.9	365.9	360.4
Δ =				2.94	2.84	2.76	2.62	

Beide Versuche stimmen gut überein.

Versuch 6. T = 182°; Druck 1505 mm, S = 148.8 mg.

z =	0	30	60	90	120	150	180	300	330
v =	25.9	27.0	27.55	28.3	29.1	29.9	30.7	33.35	33.95
Δ =	3.74	3.59	3.53	3.42	3.33	3.24	3.16	2.91	2.86
p =	0	2.8	4.8	7.9	10.8	13.9	16.8	26.8	29.1

Versuch 7. T = 182°; Druck 994.3 mm; S = 148.8.

Der Apparat wurde nach dem vorigen Versuch abgekühlt und eine neue Reihe von Beobachtungen unter dem Druck 994.3 mm gemacht.

z =	0	30	60	90	120	150	180	210
v =	39.2	41.5	43.1	44.7	46.1	47.55	49.0	50.35
Δ =	3.74	3.54	3.41	3.28	3.18	3.08	2.99	2.91
p =	0	4.24	8.2	12.4	16.0	19.8	23.4	26.8

Ich mache besonders darauf aufmerksam, dass man bei der Wiederholung der Versuche übereinstimmende Werthe erhält. In dieser Thatsache äussert sich der katalytische Charakter der Erscheinung: die Oberfläche des Glases wird nicht während des Versuchs verändert, sonst müsste man bei der Wiederholung desselben

unbedingt andere Resultate bekommen. Solche Schwankungen der Geschwindigkeit habe ich nur in der oben erwähnten Röhre *A* beobachtet, in welcher ich auch eine sehr grosse Geschwindigkeit der Zersetzung fand. Vielleicht lag der Grund dieser Schwankungen darin, dass bei sehr grosser Geschwindigkeit der Zersetzung die Bewegung des Dampfes schon einen grossen Einfluss auf den Gang der Zersetzung hat, indem dadurch der Stoffwechsel an den Wänden befördert wird. Stellt man die Resultate der obenangeführten Versuche zusammen, so erhält man in der folgenden Tabelle ein Bild der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Chloramyls von dem Druck bei der Siedetemperatur des Anilins.

Z	H = 1505.0		H = 994.3		H = 766.0		H = 368.2	
	p	p_0	p	p_0	p	p_0	p	p_0
30	2.78	—	4.2	—	6.6	—	8.18	—
60	4.84	2.06	8.2	4.0	13.2	6.6	13.9	5.72
90	7.9	3.04	12.4	4.2	19.4	6.2	19.8	5.9
120	10.8	2.9	16.0	3.6	24.2	5.8	25.5	5.7
150	13.9	3.1	19.8	3.8	29.0	4.8	30.4	4.9
180	16.9	3.0	23.4	3.6	33.2	4.3	34.7	4.3
210	—	—	26.8	3.4	—	—	38.7	4.0
240	—	—	—	—	—	—	42.1	3.4
270	—	—	—	—	—	—	—	—
300	26.8	—	—	—	—	—	47.5	—
330	29.1	2.3	—	—	—	—	—	—

Hier bedeuten: p die Quantität des am Ende des durch Z in Minuten bezeichneten Zeitraums zersetzten Amylchlorids; p_0 die Differenz des zwischen je zwei Beobachtungen zersetzten Amylchlorids; beide in Procenten ausgedrückt. Diese Tabelle legt eine merkwürdige Thatsache klar zu Tage: die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyls nimmt mit der Verdünnung seines Dampfes zu, um bei einem gewissen Grad der Verdünnung einen bestimmten vom Druck unabhängigen Werth zu erreichen. Erwägt man ferner, dass bei der Verdünnung des Dampfes in einer langen, cylindrischen Röhre die Oberfläche der Verdünnung ungefähr proportional wächst und dass in Folge dessen, obwohl die Anzahl der an die Oberflächeneinheit der Wand stossenden Moleküle mit der der Verdünnung sich vermindert, die Oberfläche in demselben Verhältnisse wächst, so erhält die obenangeführte Beziehung folgenden Ausdruck: bei einem gewissen Grad der

Verdünnung zersetzt die Oberflächeneinheit des Glases einen bestimmten von dem Druck unabhängigen Bruchtheil der an sie stossenden Moleküle des Chloramyldampfes. Diese Thatsache lässt sich leicht durch die Grundeigenschaften der Dämpfe erklären, welche sich bei der genügenden Verdünnung dem idealen Gaszustande nähern und folglich als ein Aggregat sich von einander unabhängig bewegender Particeln angesehen werden dürfen. Hat die Verdünnung des Chloramyldampfes diesen Grad erreicht, so zersetzt in der Zeiteinheit die Oberflächeneinheit der Wand eine dem Druck proportionale Zahl der Moleküle, da dabei aber die ganze Oberfläche des Gefässes dem Druck proportional abnimmt, so bleibt die ganze in der Zeiteinheit zersetzte Menge von Chloramylmolekülen von dem Druck unabhängig.

III. Zersetzung einiger anderen Verbindungen und Schlussbemerkungen.

Nimmt man als bewiesen an, das die Zersetzung der von mir untersuchten Verbindungen im Gaszustande durch die Contactwirkung der Wände verursacht wird, so müssen unsere Kenntnisse über die Zersetzung vieler Substanzen durch die Wärme im Gaszustande einer neuen Revision unterworfen werden. Eine umfassende Untersuchung ist von mir in dieser Richtung schon begonnen. Würde es im allgemeinen gelingen, zu beweisen, dass ein Stoff im Gaszustande bei einer genügend hohen Temperatur einer Contactwirkung der Wände in dem Maasse unterliegt, dass er dadurch eine Zersetzung erleidet, welche durch die Wärme allein bei dieser Temperatur garnicht bewirkt wird, so hätte man es mit einer interessanten Aufgabe zu thun, diese Wirkung bei verschiedenen Klassen von Verbindungen zu untersuchen. Obwohl die Erscheinungen dieser Art sehr wenig bekannt sind, so erscheint doch die Annahme ihrer Allgemeinheit nicht befremdend. Die Thatsache, dass durch die Oberfläche der festen Körper die Gase selbst bei einer hohen Temperatur verdichtet werden, ist allgemein anerkannt. Diese Verdichtung wird dadurch bewirkt, dass die an die feste Wand anstossenden Moleküle in ihrer Bewegung gehemmt oder selbst festgehalten werden. Es fragt sich nun, ob es nicht möglich sei, dass in diesem Falle die Energie der Bewegung der Molecüle in die innere Arbeit der Zersetzung auf die Art übergehe, wie es z. B. bei dem Anprallen einer Bleikugel an eine feste Wand geschieht. Die vorläufigen Versuche, welche ich bis jetzt angestellt habe, zeigen in der That, dass man bei dem Studium der Zersetzung im Gaszustande oft mit denselben Contactwirkungen zu thun hat, welche in dieser Abhandlung besprochen wurden. Ich führe einige Beispiele dafür an.

Hr. Aronstein hat auf Grund zahlreicher Dampfdichtebestimmungen folgende zwei Reihen von Zahlen für Dissociationsspannung des Propylbromids und Isopropylbromids mitgetheilt [1]):

		113^0	138^0	180^0	210^0	262^0
Isopropylbromid	p =	5.4	7.8	15.1	21.0	56.0 pCt.
Propylbromid	p =	—	—	2.9	10.4	31.9 «

Meine Versuche, welche ich in einem Apparat aus schwer schmelzbarem Glase nach dem Luftverdrängungsverfahren anstellte, ergaben ganz andere Resultate.

Versuch XCVIII. Isopropylbromid bei 210^0.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 71.6 mg; B_0 = 757.5; t = 21.5^0.

z =	5	10
v =	14.0	14.0
Δ =	4.28	4.28.

Theorie für C_3H_7Br

Δ_t = 4.26.

Versuch XCVII. Propylbromid bei 210^0.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 69.6 mg; t = 21.0^0; B_0 = 757.5.

z =	5	10
v =	13.5	13.50
Δ =	4.29	4.29

Versuch CII. Isopropylbromid bei 250^0.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 68.5 mg; B_0 = 757.2; t = 21.5^0.

z =	5	10
v =	13.6	13.6
Δ =	4.22	4.22

Versuch XCV. Propylbromid bei 280^0.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 79.1 mg; B_0 = 757.2; t = 21.0^0.

z =	5	10	15
v =	18.5	21.3	22.9
Δ =	3.58	3.11	2.89
p =	—	—	47.3

[1]) Rec. de trav. chim. de P. B. I, 134.

Beide Verbindungen zeigen keine Zersetzung bei 210°; bei 250° zersetzt sich das normale Propylbromid, nicht aber das Isopropylbromid. Diese Thatsache stimmt übrigens besser mit der Thatsache überein, dass das normale Propylbromid sich in die Isoverbindung verwandelt. Nimmt man aber Asbest als Unterlage, so bekommt man Resultate, welche mit denjenigen von Hrn. Aronstein übereinstimmen.

Versuch CXVI im Anilindampf. Propylbromid.

S = 93.1 mg; B_0 = 743.5; t = 20.5°. Asbest als Unterlage.

z =	5	10
v =	18.45	18.45
Δ =	4.29	4.29

Versuch CXVII. Isopropylbromid im Anilindampf.

S = 79.0 mg; B_0 = 744; t = 20.5°. Asbest als Unterlage.

z =	5	10	15
v =	17.1	17.5	17.7
Δ =	—	—	3.79
p =	—	—	12.4

Das Isopropylbromid unterliegt also leichter der Contactwirkung von Asbest, als das normale Propylbromid. Erinnert man sich an die Beobachtungen über die Rolle des Druckes bei der Contactwirkung, so wird diese Thatsache durch die niedrigere Siedetemperatur des Isopropylbromids erklärt, da die Erniedrigung der Siedetemperatur einer Verdünnung des Dampfes entspricht, welche bei dem Chloramyl die Contactwirkung begünstigt.

Bei dem tertiären Chlorbutyl fand ich ganz analoge Verhältnisse, wie bei dem tertiären Chloramyl. Ich fand bei 183°: 1) ohne Asbest Δ = 3.18 (z = 15), 2) mit Asbest Δ = 2.39 (z = 15); bei 250°: 1) ohne Unterlage im Gefässe aus schwer schmelzbarem Glase Δ = 2.94 (z = 10); 2) ohne Unterlage im Gefässe aus leicht schmelzbarem Glase Δ = 2.29 (z = 15); 3) mit Asbest Δ = 1.94 (z = 5); bei 310°: 1) im Gefässe aus schwer schmelzbarem Glase Δ = 2.7 (z = 5); 2) im Platingefässe (mit Schwefelsäure gereinigt) Δ = 1.77 (z = 5). Theorie für C_4H_9Cl: Δ_t = 3.203.

Ich untersuchte auch Ameisensäure, als Beispiel für einer anderen Classe angehörende Verbindungen und fand, dass ihre Zersetzung bei 250° bedeutend durch Glaspulver beschleunigt wird. In 15 Minuten zersetzten sich bei 250° ohne Glaspulver 6.7 pCt. (Δ = 1,49), mit Glaspulver — 31.4 pCt. (Δ = 1.21).

Meine Versuche beziehen sich auf den Einfluss der Contactwirkung bei der Zersetzung der gasförmigen Stoffe im Gaszustande. Was

nun die Contactwirkungen bei der Verbindung anbetrifft, so brauche ich nur an die ausgezeichneten Untersuchungen von Dulong und Thenard[1]) und von Faraday[2]) zu erinnern, welche schon vor mehr als einem halben Jahrhundert publicirt sind und welche z. B. zeigen, dass die Umwandlung des explosiven Gemisches (Wasserstoff und Sauerstoff) in Wasser bei der Berührung mit einer grossen Anzahl von festen Körper schon unter 360° geschieht[3]) und vollkommen von der Natur der Oberfläche dieser Körper abhängt.

Die Contactwirkungen bei den Gasen scheinen demnach eine ganze Classe der Erscheinungen darzustellen, welche eines näheren Studiums im hohen Grade werth sind und welche man jedenfalls sehr beachten muss, wenn man die chemischen Umsetzungen im Gaszustande studiren will.

Nachtrag. Während diese Abhandlung geschrieben wurde, ist ein Aufsatz von Hrn. V. Meyer und G. Pond (diese Berichte XVIII, 1623) erschienen, in welchem sie berichten, dass es ihnen nicht gelungen ist, bei Wiederholung der von Prof. Menschutkin und mir publicirten (l. c.) Versuche dieselben Resultate zu erhalten. Ich freue mich sehr, dass das Interesse der Herren Meyer und Pond an dem Gegenstande, mit welchem ich jetzt beschäftigt bin, so gross war, dass sie, ohne die Veröffentlichung der in dem ersten Aufsatz versprochenen Untersuchungen abzuwarten, ihre eigenen Versuche anstellten, ich glaube jedoch, dass gerade dieser Umstand an dem Misslingen ihrer Versuche Schuld war. Es wäre sehr schwer, ohne die von ihnen untersuchten Stoffe in die Hände zu bekommen, die Abweichung ihrer Resultate von den unserigen zu erklären. Jedenfalls liegt der Grund entweder in den Eigenschaften des von ihnen benutzten Asbestes oder in nicht vollkommener Reinheit der von ihnen untersuchten Substanzen. Ich habe absichtlich bei meinen späteren Untersuchungen Asbest bei Seite gelassen, da er seiner Herkunft nach nicht frei von Beimischungen sein und keine constanten Eigenschaften besitzen kann. Auch sind die Bedingungen der Versuche der Herren Meyer und Pond, bei welchen die Apparate mit feuchter Luft gefüllt waren, für die Contactwirkung ungünstig. Obwohl unsere ersten Versuche auf dieselbe Art ausgeführt wurden, habe ich doch bei meinen späteren Untersuchungen an dieser

---

[1]) Dulong et Thenard, Ann. de chim. et de phys. 2. Série, t. XXII, p. 444 et t. XXIV, p. 380.

[2]) Faraday, l. c.

[3]) Nach den neuesten Beobachtungen entzündet sich das explosive Gemisch bei 530—570. Bull. de la soc. chim. t. XXXIX, p. 2.

Bedingung nicht festgehalten, da der Grad der Feuchtigkeit nicht constant bleibt. Ich habe mich später in der That überzeugt, dass die Anwesenheit der Feuchtigkeit die Contactwirkungen bei den von mir untersuchten Estern stören kann.

St. Petersburg, $\frac{\text{30. Juli}}{\text{11. August}}$ 1885. Universitätslaboratorium.

545. Hugo Schiff: Ein Gasdruckregulator ohne Metalltheile.

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wer beständig mit denselben Apparaten und mit denselben Lampen arbeitet, der lernt sehr bald die Flamme derart reguliren und näher oder entfernter stellen, dass er ohne Mühe bestimmte Temperaturen ziemlich genau erreicht und längere Zeit erhält, sobald nur der Gasdruck der gleiche bleibt. In solchen Fällen, die wohl den meisten in der gewöhnlichen Praxis vorkommenden entsprechen, reducirt sich die Temperaturregulirung auf eine Regulirung des Gasdrucks.

Wenn wir von den weniger genauen Apparaten absehen, in welchen der Gasdruck auf eine elastische Membran oder auf eine dünne Metallplatte wirkt, dann beruhen die genaueren Druckregulatoren auf dem Princip der in einer Flüssigkeit (Wasser oder Quecksilber) schwimmenden Glocke. In den meisten Fällen theilt diese letztere ihre Bewegung einem ober- oder unterständigen Conus mit, welcher seinerseits die Gasdurchtrittsöffnung vergrössert oder verkleinert. Nach diesem Princip hat Samuel Clegg[1]), der Ingenieur der ersten Londoner Fabrik für öffentliche Gasbeleuchtung, gegen 1815, gleichzeitig mit der ersten Gasuhr, auch den ersten Druckregulator construirt; es ist derselbe späterhin in mannigfachen Modificationen verwerthet und verbessert worden, aber auch heute ist das Clegg'sche Princip noch das in den meisten Fällen angewandte.

In anderen Gasdruckregulatoren, z. B. in den von Matley und von Nicolle construirten, ist die Schwimmglocke mit einem Hebel verbunden, dessen kürzerer Arm eine Oeffnung mehr oder weniger

[1]) Further account of Mr. Sam. Clegg's improvements of the apparatus used in gas illumination. Quart. Journ. of Sc. and arts 1817, II, 132.

schliesst. Nach diesem letzteren Princip hat J. M. Crafts grössere ganz aus Metall (Weissblech) bestehende Druckregulatoren construirt, in welchen der Hebel nur von dem Schwimmer gehoben wird, ohne mit demselben fest verbunden zu sein. Die äussere Blechtrommel dieser Crafts'schen Regulatoren fasst sieben Liter Wasser, und da diese Trommel, der Wirkungsweise des Apparates nach, fast bis zum Rand gefüllt werden muss, so ist der gefüllte Regulator bei seinem Gewicht von 8 bis 9 kg nicht wohl transportabel. Auch bedarf der Apparat, wie andere aus Metall verfertigte, einer öfteren Reinigung, und dieselbe ist etwas schwierig, weil sämmtliche Theile in fester Stellung mit einander verlöthet sind. Aber abgesehen von diesen unerheblichen Unbequemlichkeiten und so lange sich nicht Oxyd an einer Stelle hindernd abgesetzt hat, arbeiten die Crafts'schen Apparate sehr gut und sicher. Ich erinnere mich, dass ein solcher Apparat im Januar 1883 zwei bis drei Wochen, Tag und Nacht, ohne Unterbrechung mit Erfolg thätig war. Späterhin hat er nach kürzerer Zeit gereinigt werden müssen.

Daraufhin habe ich mich nun bemüht, unter Beibehaltung des Princips aber bei wesentlich verändeter Form, einen ganz aus Glas bestehenden Druckregulator anzufertigen, bei dem die erwähnten Uebelstände ohne Weiteres wegfallen. Ausserdem dass Metalltheile oder Quecksilber gänzlich bei demselben vermieden sind, ist er bei einem Gewicht von etwa 2 kg (wenn gefüllt) leicht transportabel, in allen seinen Theilen beweglich und leicht zerlegbar und daher schnell und bequem zu reinigen, so dass er für chemische Laboratorien besonders geeignet erscheinen dürfte. Nachstehende Figur stellt den Druckregulator in $^1/_3$ der natürlichen Grösse dar.

Eine unten geschlossene Röhre *A*, welcher nahe dem geschlossenen Ende zwei einander gegenüberstehende kurze Seitenröhren angeschmolzen sind, ruht, nach Art der Stehbüretten, auf einem Holzfuss, so dass die unteren Seitenröhren in zwei Einschnitte einpassen. Dieser Holzfuss trägt zugleich den ganzen Apparat. Auf der aufrecht stehenden centralen Glasröhre *A* und nahe oberhalb der Seitenröhren ist mittelst eines Korkringes eine Pulverflasche mit abgesprengtem Boden *B* befestigt, welche bei dem Inhalt von etwa einem Liter zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt ist. Als Schwimmer bewegt sich im Wasser und auf der Glasröhre eine $^1/_2$ Liter-Kochflasche *C*, deren Hals entsprechend abgeschnitten ist. Letzterer ist etwa 2 mm weiter als die aufrechte Röhre. Die Kochflasche hebt einen nur auf ihr ruhenden, aus einem Glasstab verfertigten Hebel *D*, welcher mittelst einer etwa 3 mm dicken, kleinen Kork- oder Gummiplatte in dem Ende *a* der Kreuzröhre *E* beweglich befestigt ist. Das in dem kugelig erweiterten Centrum der Kreuzröhre befindliche Ende des kürzeren Hebelarms

ist vor der Lampe platt gedrückt und die untere Seite des abgeplatteten Theils trägt ein kleines Gummiplättchen. Dieses Plättchen schliesst, je nach dem Stand des Schwimmers, eine etwa 2 mm weite obere Oeffnung einer in die Kreuzröhre eingeschobenen und luftdicht darin

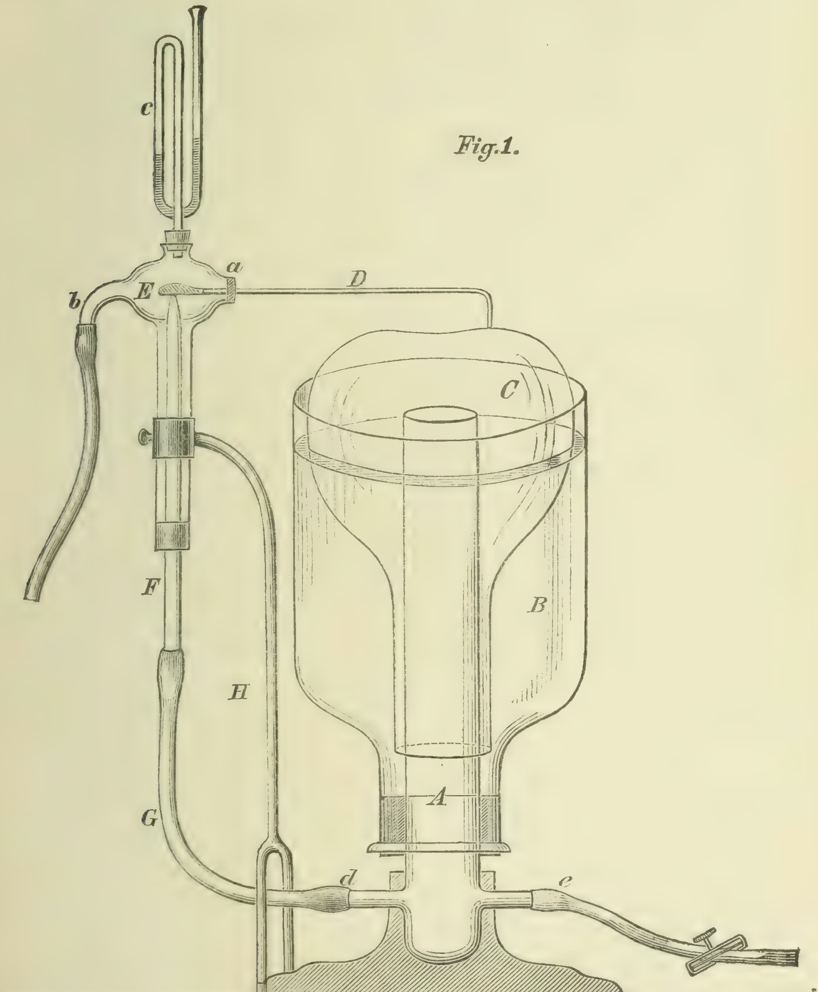


Fig. 1.

befestigten Röhe *F* mehr oder weniger und lässt also bei höherem Druck entsprechend weniger Gas eintreten, oder schliesst die Oeffnung wohl auch ganz ab.

Das Gas gelangt von der Leitung durch *b* in die Kreuzröhre, drückt nach oben auf das gefärbte Wasser des kleinen Manometers *c*

und geht durch die abschliessbare kleine Oeffnung der eingeschobenen Röhre F und den Gummischlauch G bei d nach der weiteren Glasröhre A, füllt und hebt die Kochflasche C und geht dann von der Seitenröhre e aus, durch einen mit Schraubenquetschhahn versehenen Gummischlauch zum Gasbrenner.

H ist ein Halter aus dickem Messingdrath, welcher oben die Kreuzröhre in einem verschraubbaren Ring trägt. Nach unten vertheilt sich der Halter gabelförmig. Die platt geschlagenen und durchlöcherten Enden der Gabel sind an den Holzfuss so angeschraubt, dass der Kautschukschlauch, welcher die Seitenröhre d mit der Kreuzröhre verbindet, in gerader Richtung durch die etwa $2^1/_2$ cm von einander entfernten Zinken der Gabel geht.

Der Regulator muss durch einen Gashahn gespeisst werden, welcher jedenfalls viel mehr Gas ausgiebt, als von der angewandten Lampe verbraucht wird, so dass der Quetschhahn nur in einer breiten engen Spalte geöffnet zu werden braucht. Man stellt den Apparat bei gewöhnlichem Tagesdruck so ein, dass bei der erreichten und constant gewordenen Temperatur das Gummiplättchen am Ende des kürzeren Hebelarms etwa $^1/_2$ mm von der oberen Oeffnung der Röhre F entfernt steht, während das gebogene Ende des längeren Hebelarms die obere Wölbung der Kochflasche berührt. Der Apparat ist dann auch für höheren Druck regulirt. Tritt derselbe ein, dann hebt sich die Kochflasche um einige Millimeter und die Oeffnung von F wird momentan fast geschlossen. Die Lampe verbraucht jetzt etwas Gas aus der Kochflasche, letztere sinkt um kaum einen Millimeter, die Einströmungsöffnung wird wieder frei, die Schwimmerflasche hebt sich aufs Neue u. s. w. Bringt man in dunkelm Zimmer hinter die Kreuzröhre eine diese stark beleuchtende Lampe, so kann man mit einer wenig vergrössernden Loupe dieses Spiel des Apparates sehr deutlich beobachten.

Um Schimmelbildung in dem Wasser des Recipienten zu vermeiden, können sehr verdünnte Lösungen von Metallsalzen nicht angewandt werden, da Bestandtheile des Leuchtgases auf solche Lösungen allmälig zersetzend wirken. Am besten hat sich mir bis jetzt eine mit Salzsäure sehr schwach angesäuerte $^1/_2$procentige Lösung von Phenol in destillirtem Wasser bewährt.

Nachfolgend einige Anhaltspunkte bezüglich der Leistungsfähigkeit dieses Regulators.

1. Tubulirte Kupferbüchse über gewöhnlicher Lampe mit Griffinschem Kronenaufsatz:

bei	11 mm	Druck	96°	dann	bei	36	mm	97°
»	15 »	»	145°	»	»	47	»	145.5°
»	15 »	»	158°	»	»	45	»	159°
»	14 »	»	166.5°	»	»	35	»	167°

2. Oelbad aus Eisen $4^1/_2$ L fassend auf Ofen von Wiesnegg. Thermometer im Oel:

bei	15 mm	Druck	109.5°	dann	bei	45 mm	110.6°
»	15 »	»	142°	»	»	55 »	144°
»	15 »	»	160.5°	»	»	51 »	161.2°
»	14 »	»	173°	»	»	43 »	173.6°

3. Concentr. Tübinger Circulirofen von 6 L Heizraum. Gashahn von 12 mm:

Bei	13 mm	Druck	140.5°,	dann	bei	35 mm	138°,
»	14 »	»	164°	»	»	34 »	162°,

am folgenden Tage bei etwas modificirter Einstellung:

bei 13 mm Druck 175°, dann bei 35 mm 177°.

4. Ein anderer Regulator mit obiger Kupferbüchse

bei 15 mm Druck 110°, dann bei 30 mm 111°.

Nach $^1/_4$stündigem Auf- und Abgehen vor dem Apparat fällt die Temperatur auf 109.5°.

5. Dieser letztere Regulator mit dem Tübinger Ofen und dem Gashahn von 12 mm:

bei	15 mm	Druck	152.5°,	dann	bei	27 mm	152.8°
				»	»	36 »	153°.

Ein drittes einfacher ausgestattetes Instrument lieferte ähnliche Resultate, wie sich mir der Apparat überhaupt seit $2^1/_2$ Jahren in den mannichfaltigsten Verhältnissen und auch bei recht unregelmässigen Druckschwankungen (z. B. in der Neujahrswoche) immer gut bewährt hat. Da er nun aus den gewöhnlichsten Stücken leicht und mit geringen Kosten zusammengestellt, da er in wenigen Minuten zerlegt und gereinigt werden kann und alle Theile beständig sichtbar und bezüglich ihrer Function controlirbar sind und die Handhabung eine sehr einfache ist, so kann ich diesen Glasregulator besonders den chemischen Laboratorien angelegentlichst empfehlen.

Zu den nach dem Clegg'schen Princip construirten, aber in davon verschiedener Weise arbeitenden Regulatoren gehören die rhéomètres humides von H. Giroud[1]). Auffallender Weise haben die Chemiker

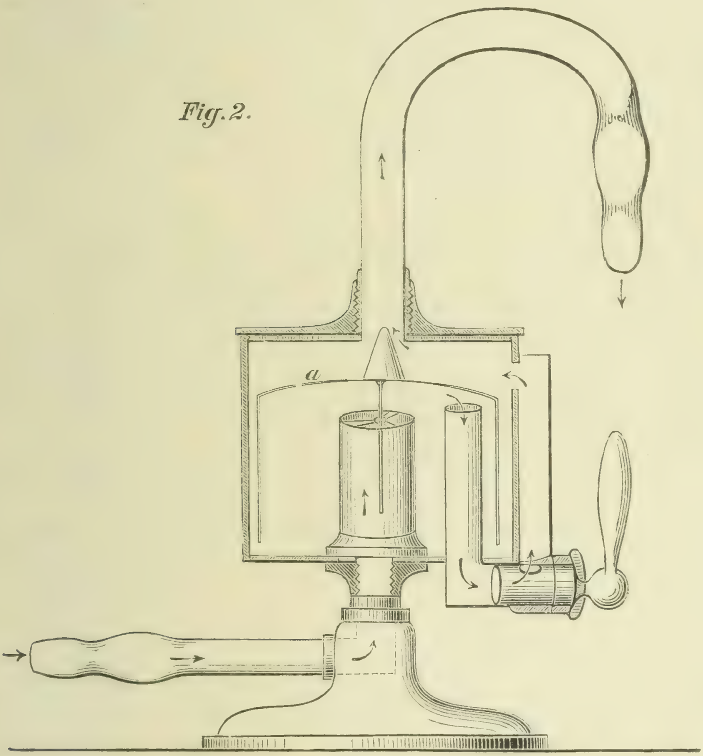
[1]) H. Giroud. De la pression du gaz d'éclairage et des moyens à employer pour la régulariser. 1ière partie. Paris 1867. — 2ième partie avec atlas de neuf planches 1872. — Diese 2. Abtheilung handelt ausschliesslich von des Verfassers Regulatoren und Rheometern.

diese kleinen, wenig kostspieligen und doch relativ gut arbeitenden Apparate lange unbeachtet gelassen, bis dieselben, auf eine Notiz von Lothar Meyer hin (diese Berichte XVII, 483), Eingang in die Laboratorien und in die Apparatencataloge gefunden haben. Nach dem Clegg'schen Princip ist die Schwimmglocke oben von Luft umgeben und das Gas findet unterhalb der Glocke seinen Ausweg. Bei den rhéomètres humides ist dagegen das Glöckchen allseitig von Gas umgeben und dasselbe tritt durch eine sehr kleine Oeffnung im oberen Theil des Glöckchens selbst aus. In dieser Weise lässt jedes rhéomètre nur eine bestimmte Anzahl von Liter in der Zeiteinheit austreten und giebt nur eine und stets sehr nahe die gleiche Temperatur. Man muss also, wie auch Lothar Meyer richtig bemerkt, für verschiedene Temperaturen verschiedene Rheometer anwenden. Dies ist indessen nicht der Fall bei Anwendung von Giroud's »rhéomètre humide à dépense arbitraire«, welches Lothar Meyer damals nicht bekannt gewesen zu sein scheint. In seiner ursprünglichen Form mit unterständigem Conus, Schraube ohne Ende und einem engen, seitlichen, zu derselben führenden Gang, der sich leicht durch ein Tröpfchen Flüssigkeit verstopfte (l. c. Taf. VII, Fig. 3), war der Apparat weniger handlich und schwierig zu reinigen. Im Jahre 1871 ist aber aus verschiedenen anderen Apparaten von Giroud ein rhéomètre à dépense arbitraire mit oberständigem Conus, Röhrenhahn und weitem Gang zusammengesetzt worden, welches die Uebelstände des ersteren gänzlich vermeidet. Eines der ersten dieser Apparätchen habe ich damals von Wiesnegg mit Fuss und gebogenem Ausflussrohr versehen lassen, und seitdem sind mir noch etwa acht andere dieser Apparate in 2 Grössen durch die Hände gegangen und haben mir vielfach gedient. In die damals gerade zur Herausgabe fertige 2. Abtheilung des Giroud'schen Buches hat das so modificirte Rheometer keine Aufnahme mehr finden können und ich erinnere mich nicht, dass dasselbe anderswo abgebildet worden wäre. Ich lasse also eine Abbildung (siehe S. 2839) hier folgen.

Dieselbe stellt ein grösseres Exemplar in halber Grösse dar, und zwar so, dass die Zeichnung zugleich den mittleren Theil eines kleineren Exemplars, welches nur 7 ccm Flüssigkeit bedarf, in natürlicher Grösse, Fuss und Ausflussrohr aber ebenfalls in $^1/_2$ Grösse darstellt. Wie man sieht, ist es ein wirklicher Regulator in nuce und seine Wirkungsweise ist ohne Weiteres verständlich: Bei geschlossenem Hahn hat man ein gewöhnliches rhéomètre humide und erreicht damit die Temperatur, welche der von der Oeffnung *a* im Glöckchen in der Zeiteinheit durchgelassenen Anzahl von Litern Gas entspricht. Für höhere Temperaturen wird der Hahn mehr oder weniger geöffnet, so

dass noch eine Hülfsmenge von Gas austritt. Für niedrigere Temperaturen wird die Oeffnung im Glöckchen durch ein Tröpfchen Stearinsäure fast geschlossen, so dass dieselbe nur ein etwa 1—1½ cm hohes Flämmchen giebt, und dasselbe dann durch geringes Oeffnen des Hahns beliebig vergrössert. Mit zwei Rheometern dieser Art kann man also sehr verschiedene Temperaturen mit einer Toleranz von ± 5° constant erhalten. Niedrige Temperaturen sind bei grösseren Druckschwankungen nicht so leicht constant zu erhalten, weil hier ein kleiner Antheil der vom Rheometer nicht völlig compensirten Druckschwan-

Fig. 2.



kung von relativ grösserem Einfluss ist. Arbeitet man aber bei grösseren Wasserbädern mit einem Griffin'schen Rundbrenner und stellt denselben genügend entfernt vom Gefäss auf, dann können doch recht gute Resultate erzielt werden. Ich erinnere mich, dass das kleinere Rheometer im Laboratorium meines Bruders längere Zeit bei Verdauungsversuchen mit Erfolg gedient hat, wo es sich um die Er-

wärmung eines mehrere Liter Wasser haltenden Blechgefässes handelte[1]).

Zum Zwecke der Strassenbeleuchtung wird das mit 75 procentigem Glycerin gefüllte Rheometer etwa 20 cm unterhalb der Glasflamme angebracht, so dass es sich schwach erwärmt und in der kälteren Jahreszeit ein Absatz von Naphtalin verhütet wird. Wenn aber für Erwärmungszwecke in einem Apparatencatalog vorgeschlagen wird, einen breiten Spiralbrenner direct auf das Rheometer aufzuschrauben und beide so unter das zu erhitzende Gefäss zu bringen, dann ist dies eine falsche Anwendung des Apparats. Wenn bei solchen auf längere Zeitdauer berechneten Heizungen sich das Rheometer stark erwärmt, so ist schon hierdurch ein Anlass zu Unregelmässigkeiten gegeben. Wenn aber gar etwas abgedunstetes Wasser sich auf dem Glöckchen, dem Conus oder an der Austrittsöffnung verdichtet, dann ist die Leistung des Apparats keine zuverlässige mehr, und er wird unter Umständen auch wohl völlig unwirksam. Das Rheometer ist also immer durch einen Gummischlauch mit der Lampe zu verbinden.

Indem ich den durch einen angelötheten Metalldraht verlängerten Griff des Hahns auf einem Quadranten von 5.5 cm Durchmesser laufen liess, hatte ich mir ein Rheometer so eingerichtet, dass auf eine Anzahl bestimmter Temperaturen im Voraus eingestellt werden konnte. Später habe ich dann nicht Gelegenheit gefunden, derart eingerichtete Apparate besser und eleganter ausführen zu lassen; es wäre dies aber die nächstliegende Verbesserung, deren das rhéomètre humide à dépense arbitraire fähig ist.

Giroud construirt auch rhéomètres secs mit unterständigem (l. c. Taf. VII, Fig. 4) oder oberständigem (Taf. IX, Fig. 1) Conus, welcher durch eine elastische Platte bewegt wird. Dieselben sind noch kleiner als die rhéomètres humides und arbeiten alle, ihrer Construction nach,

---

[1]) Bezüglich der Toleranz von ± 5° hat man sich zu erinnern, dass die Rheometer eigentlich für Beleuchtungszwecke construirt sind. Wird ein mit Rheometer versehenes Gaslicht bei einem Abenddruck von etwa 30 mm angezündet, so bewirkt ein späterer Druckzuwachs von etwa 15 mm einen Mehrverbrauch von nur einem Bruchtheil eines Liters Gas. — Ein Manchesterbrenner No. 4 mit 2 Löchern von je 1 mm, auf einer Riedinger'schen Versuchsgasuhr angebracht, verbrauchte, ohne Rheometer, bei 15 mm Druck 120 L per Stunde und mit gleich geöffnetem Hahn bei 45 mm Druck 199—200 L. — Bei Einschaltung des Rheometers betrug unter gleichen Verhältnissen der Mehrverbrauch nur 2—3 L. Dieselben machen nur einen Bruchtheil einer Kerzenflamme aus, und die Beleuchtung kann noch als eine constante betrachtet werden. Wird aber dieses mehr verbrauchte Gas bei Vermeidung von Luftzug mit dem Sauerstoff der Luft unter einem mässig grossen Luftbade verbrannt, dann ist der Wärmeeffect ein recht merklicher und erklärt die obige Toleranz von einigen Graden.

à dépense arbitraire. In ihrer Anwendung wären sie jedenfalls viel bequemer, aber wenn sie auch vielleicht für Beleuchtungszwecke hinlänglich sind, so habe ich mich doch nicht in die Bedingungen setzen können, um auch für Erwärmungszwecke befriedigende Resultate erzielen zu können, welche denn bei weiteren eingehenden Studien doch vielleicht zu erreichen wären. Jedenfalls werden aber die rhéomètres humides à dépense arbitraire bei ihrer Kleinheit, Handlichkeit und Billigkeit in den chemischen Laboratorien, auch neben anderen genaueren Regulatoren, mannichfache Verwendung finden können, und ich habe nicht versäumen wollen, bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf dieselben zu lenken.

Florenz, Universitätslaboratorium.

546. Oscar Jacobsen und E. Schnapauff: Ueber einige Derivate des Durols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man gepulvertes Durol allmählich in die etwa $2^1/_2$fache Menge eiskalt gehaltenen Schwefelsäurechlorhydrins einträgt, so entsteht als Hauptproduct Durolsulfochlorid, daneben in erheblicher Quantität Sulfodurid und nur wenig Durolsulfonsäure. Versetzt man die entstandene halbflüssige Masse vorsichtig mit Eisstückchen und Wasser, so kann die schwefelsaure und salzsaure Lösung der Sulfonsäure von dem Gemenge des Durolsulfochlorids mit dem Sulfodurid abgesogen werden.

Durch überschüssige Natronlauge wird aus der abgesogenen Flüssigkeit die Sulfonsäure fast vollständig als Natriumsalz abgeschieden.

Das Durolsulfochlorid lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Aether vom Sulfodurid befreien. Man löst das Gemenge in wenig warmem Alkohol und kühlt die Lösung sofort auf 0° ab. Der entstandene Krystallbrei wird ausgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus warmem Aether umkrystallisirt, bis das Sulfochlorid von wässerigen Alkalien ganz klar gelöst wird.

Das Sulfodurid bleibt in den Mutterlaugen. Es kann durch Erwärmen mit weingeistiger Natronlauge, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus verdüntem Weingeist rein erhalten werden.

Beabsichtigt man, nicht Durolsulfochlorid, sondern durolsulfonsaure Salze zu gewinnen, so wird das ausgesogene Gemenge von Durolsulfochlorid und Sulfodurid in wenig Weingeist gelöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt und kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Man fügt dann Wasser hinzu und lässt vollständig erkalten. Dem krystallinisch ausgeschiedenen, durolsulfonsauren Natrium ist dann das Sulfodurid beigemengt. Es kann dem trocknen Gemenge durch Waschen mit Aether entzogen werden, bei dessen Verdunstung es in sofort ganz reinem Zustande zurückbleibt.

Das durolsulfonsaure Natrium, von welchem ein kleiner Theil noch durch Verdampfen der Mutterlauge erhalten wird, lässt sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen. Aus seiner heissen, verdünnten Lösung wird durch Fällen mit Chlorbaryum das sehr schwer lösliche Baryumsalz, und aus diesem jedes andere Salz der Durolsulfonsäure gewonnen [1]).

Mit Benutzung des angegebenen Weges haben wir bisher die folgenden Durolderivate dargestellt.

Die Durolsulfonsäure, $C_{10}H_{13} . SO_3H$, ist, wie die übrigen Sulfonsäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in mässig verdünnter Schwefelsäure. Man erhält sie daher in krystallisirtem Zustande, wenn man das Product der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Durol nur bis zum Maximum der Verdickung mit Eiswasser versetzt, das ausgesogene Gemenge von Durolsulfchlorid, Sulfodurid und Sulfonsäure auf Thonplatten trocknet, dann mit sehr wenig Wasser auszieht und zu der wässerigen Lösung der Sulfonsäure eine geeignete Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt.

Ihr Natriumsalz, $C_{10}H_{13} . SO_3Na$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, fast unlöslich selbst in sehr verdünnter, kalter Natronlauge. Es krystallisirt beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättern, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{13} . SO_3K$, ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in dünnen, rhombischen Blättern. Es ist wasserfrei, schliesst aber leicht etwas Mutterlauge ein.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{13} . SO_3)_2Ba$, wird aus der heissen Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum in kleinen Schuppen oder rhombischen Blättchen gefällt, die auf Papier zu einer silberglänzenden Haut zusammentrocknen. Es ist wasserfrei und selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

---

[1]) Die Behandlung des Durols mit Schwefelsäure eignet sich nicht für die Gewinnung der Durolsulfonsäure, sondern führt zu anderen, eigenartigen Umsetzungen, über die ich demnächst berichten werde. O. J.

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Cu$, ist in kaltem Wasser ebenfalls so schwer löslich, dass es leicht durch Fällung der heissen Natriumsalzlösung mit schwefelsaurem Kupfer gewonnen wird. Es krystallisirt gut in wasserfreien, hellblauen, sechseckigen Tafeln.

Durolsulfochlorid, $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$, krystallisirt aus warmem Aether sehr schön in glasglänzenden, spröden Prismen, die bei 99^0 schmelzen. Leicht löslich in warmem, ziemlich schwer in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Durolsulfamid, $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Sulfochlorids gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Prismen, die bei 155^0 schmelzen. Sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Von grossen Mengen heissen Wassers wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten in langen, äusserst feinen Nadeln ab. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190^0 wird es glatt gespalten.

Sulfodurid, $(C_{10}H_{13})_2SO_2$, bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als langstrahlig krystallinische Masse zurück. In sehr schönen, langen Prismen erhält man es, wenn seine alkoholische Lösung bis fast zur Trübung mit Wasser versetzt und dann der Verdunstung überlassen wird. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Von Wasser wird es selbst in Siedehitze nur spurweise gelöst. Der Schmelzpunkt liegt bei 37^0. Im luftverdünnten Raum lässt sich das Sulfodurid unzersetzt destilliren. Unter gewöhnlichem Druck wird es bei dem Versuch der Destillation grösstentheils zersetzt, wobei schweflige Säure entweicht und Durol destillirt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200^0 wird es glatt in Durol und Schwefelsäure gespalten.

Durenol, $C_{10}H_{13}.OH$, wurde durch Schmelzen des durolsulfonsauren Natriums mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Man hat es hierbei in der Hand, durch kurzes, starkes Erhitzen fast ausschliesslich Durenol, oder durch anhaltendes, schwächeres Erhitzen vorwiegend die durch Oxydation des Durenols entstehende Oxydurylsäure zu erhalten, aus ganz denselben Gründen, wie sie bei der Kalischmelzung der Mesitylensulfonsäure ermittelt wurden[1]). Das Durenol wird aus der kalt gehaltenen Lösung der Schmelze durch Uebersättigen mit Salzsäure direct in fester Form ausgefällt. Es krystallisirt aus warmem Weingeist sehr schön in grossen, flachen Prismen, schmilzt bei 117^0 und beginnt schon bei dieser Temperatur in zarten Blättchen zu sublimiren, ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sein Siedepunkt liegt bei $249-250^0$. (Quecksilber ganz im Dampf.)

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 274.

Bromdurenol, $C_{10}H_{12}Br.OH$, erhält man durch Bromiren des Durenols in Eisessiglösung. Die durch Wasser gefällte Verbindung krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in schönen, langen, glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Nitrodurenol, $C_{10}H_{12}(NO_2).OH$. Gepulvertes Durenol wurde bei 0° in gewöhnliche Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit Eis versetzt, die dadurch ausgeschiedene, weiche, gelbe Masse in Aether gelöst, aus dieser Lösung das Nitrodurenol durch kohlensaures Ammoniak ausgeschüttelt und durch Salzsäure als flockiger Niederschlag gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Weingeist bildet die Verbindung eine hellgelbe, constant bei 130° schmelzende Masse, fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und mit dunkelgelber Farbe in Alkalien oder deren kohlensauren Salzen.

Oxydurylsäure, $C_6H.\overset{1}{CO_2H}.\overset{2}{OH}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{CH_3}.\overset{6}{CH_3}$. Diese durch anhaltendes Schmelzen von Durenol mit Kaliumhydroxyd entstehende Säure wurde in Form ihres gut krystallisirenden Calciumsalzes gereinigt. Aus der Lösung desselben wird sie durch Salzsäure flockig gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in heissem nur sehr wenig löslich. Aus heisser, wässeriger Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in krystallinischen Flocken ab. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in nur kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 148° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Von den übrigen Orthophenolsäuren unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre löslichen Salze mit Eisenchlorid nicht eine violette Färbung, sondern einen schmutzig braunen Niederschlag geben. Die Lösung der freien Säure in verdünntem Weingeist färbt sich dagegen mit Eisenchlorid vorübergehend blau.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in kleinen, derben, glasglänzenden Prismen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190—200° wird die Oxydurylsäure in Kohlensäure und ein Pseudocumenol gespalten. Das so erhaltene Pseudocumenol schmolz nach einmaligem Krystallisiren aus verdünntem Weingeist zwischen 85 und 88°. Es muss identisch sein mit dem von Edler[1]) dargestellten, welches im reinen Zustande bei 93° schmilzt.

---

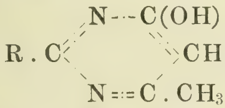
[1]) Diese Berichte XVIII, 630.

547. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf die Amidine. Pyrimidine.

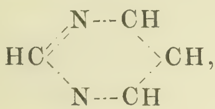
[Dritte Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 26. October.)

Wie ich früher[1]) gezeigt habe, reagirt Acetessigäther auf die Amidine $R.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung in der Weise, dass Körper der Zusammensetzung



entstehen, also Derivate einer dem Pyridin analogen Grundsubstanz, welche statt eines in Metastellung zum Stickstoff befindlichen CH ein Stickstoffatom enthält:



und welche ich als Pyrimidin bezeichnet habe. Um die Allgemeinheit der Reaction zu prüfen, habe ich aus einigen Amidinen die entsprechenden Pyrimidine darzustellen versucht und gefunden, dass mit Ausnahme des Formamidins, $HC\langle{}^{NH}_{NH_2}$, alle von mir benutzten Amidine in Pyrimidine überzugehen fähig sind.

Wie früher erwähnt, ist die Darstellung der Pyrimidine höchst einfach. Man bringt salzsaures Amidin, Acetessigäther und etwa 10proc. Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen zusammen und lässt einen bis zwei Tage stehen. Bei den aromatischen Amidinen beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung der Pyrimidine in glänzenden, kleinen, nadelförmigen Krystallen, während bei den Amidinen der Fettkörper die Flüssigkeit meist klar bleibt. In ersterem Falle ist das sich ausscheidende Pyrimidin nach dem Filtriren und Auswaschen analysenrein; im zweiten Falle wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Umkrystallisiren der aus den alkoholischen Auszügen gewonnenen Krystallmasse wird das betreffende Pyrimidin gereinigt. In jedem Falle aber entsteht auf Zusatz der Natronlauge zu der mit Acetessigäther versetzten concentrirten, wässerigen Lösung des salz-

[1]) Diese Berichte XVII, 2519; XVIII, 759.

sauren Amidins zunächst eine völlig klare Lösung, ohne dass dabei etwa Geruch nach Ammoniak auftritt.

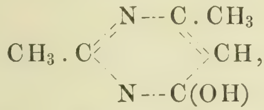
Als ich nun aus dem Formamidin das als Methyloxypyrimidin zu bezeichnende Derivat

$$CH\begin{array}{l}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{array} + CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$$

$$= H_2O + C_2H_6O + CH\begin{array}{l}\diagup N\text{---}C . CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \diagup CH \\ \diagdown N\text{===}C(OH)\end{array}$$

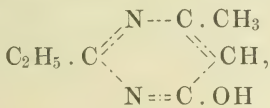
in derselben Weise darzustellen versuchte, blieb eine ölige Masse ungelöst und zugleich entwickelte sich der Geruch nach Ammoniak. Es trat demnach zunächst Zersetzung des Formamidins in Ammoniak und Blausäure ein. Es wurde deshalb versucht, ob durch Anwendung einer Lösung von Natriumcarbonat statt des Natriumhydrats diese unliebsame Zersetzung des Formamidins umgangen werden könnte. Aber auch hierbei traten dieselben Erscheinungen ein. Selbst die Verwendung von Natriumacetat führte zu keinem besseren Resultat. Um aber gleichwohl die hierbei verlaufende Reaction zu studiren, wurde eine grössere Menge salzsauren Formamidins (25 g) mit der berechneten Menge Acetessigäther versetzt, die berechnete Menge Natriumcarbonat in etwa 10proc. Lösung hinzugefügt und die Flüssigkeit etwa 14 Tage bei Seite gestellt. Das anfangs aufschwimmende Oel (jedenfalls nichts anderes als der aufschwimmende Acetessigäther) hatte sich während dieser Zeit zu Boden gesenkt und war zum Theil erstarrt. Die Masse wurde deshalb noch mehrere Wochen sich selbst überlassen, das nun fast vollständig erstarrte Oel von der wässerigen Lösung getrennt und aus Aether umkrystallisirt. Die Substanz bildet lange, seidenglänzende, breite Nadeln, ist, ausser in Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, besitzt weder saure noch basische Eigenschaften, wie ihre Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien zeigte, schmilzt bei 70—71^0 und hat die Zusammensetzung $C_7H_9NO_2$ (gefunden 60.77 pCt. Kohlenstoff, 7.71 pCt. Wasserstoff, 9.90 pCt. Stickstoff; berechnet 60.43 pCt. Kohlenstoff, 6.48 pCt. Wasserstoff, 10.07 pCt. Stickstoff). Sie ist demnach nichts anderes als Cyanacetessigäther, $CH_3 . C(CN) : CH . CO_2C_2H_5$, und dürfte sich auch durch Einwirkung von Blausäure oder Cyanammonium auf Acetessigäther darstellen lassen. Sie scheint bis jetzt noch nicht beschrieben zu sein. Auf den neben dieser Verbindung höchst wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther so sehr leicht entstehenden Amidoacetessigäther, $CH_3 . C(NH_2) : CH . CO_2C_2H_5$, habe ich nicht weiter geprüft.

Dagegen erhält man aus dem Acetamidin, $CH_3 . C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$, und Acetessigäther mit Leichtigkeit das bereits früher[1]) kurz beschriebene Dimethyloxypyrimidin, $C_6H_8N_2O$:



welches in stark glänzenden, bei 192° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Benzol, ziemlich leicht in kochendem Benzol löslich und wurde aus letzterem umkrystallisirt. (Gefunden C = 57.70, H = 6.93, N = 23.6 pCt.; berechnet C = 58.07, H = 6.45, N = 22.6 pCt.)

Auch aus Propionamidin, $C_2H_5 . C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$, und Acetessigester lässt sich leicht das Aethylmethyloxypyrimidin, $C_7H_{10}N_2O$:



darstellen. Die äquimolekulare Mischung von salzsaurem Propionamidin, Acetessigäther und Natronlauge wird nach 24stündigem Stehen eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es bildet feine, weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 160° schmelzende Nadeln. (Gefunden C = 60.90, H = 7.93, N = 20.87 pCt.; berechnet C = 60.87, H = 7.24, N = 20.29 pCt.)

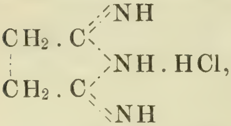
Wie alle Oxypyrimidine besitzt es sowohl basische wie saure Eigenschaften. Sein Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_2O . HCl$, welches in dicken Prismen krystallisirt, wurde in kleiner Menge als Nebenproduct neben dem freien Pyrimidin gewonnen. Es ist sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich, färbt sich beim Erhitzen gelb und schmilzt bei 240—246° unter Zersetzung. (Gefunden C = 48.45, H = 6.18 pCt.; berechnet C = 48.13, H = 6.30 pCt.)

Das Platindoppelsalz des Aethylmethyloxypyrimidins scheidet sich langsam auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Oxypyrimidins in gelben, dicken, bei 236° unter Zersetzung schmelzenden Prismen aus. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Platinsalmiak. (Gefunden Pt = 28.56, berechnet 28.37 pCt.)

Von Interesse schien es, zu untersuchen, ob auch solche den Amidinen nahe stehende Verbindungen, in denen keine Amidogruppe

[1]) Diese Berichte XVII, 2520.

enthalten ist, mit Acetessigäther zu Pyrimidinen sich condensiren. Es wurde deshalb das früher beschriebene salzsaure Succinimidin,

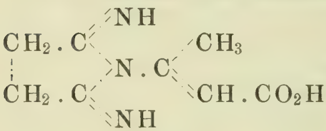


in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Acetessigäther und Natriumcarbonatlösung mehrere Wochen lang stehen gelassen. Hierbei hatten sich allmählich in nicht sehr grosser Menge glänzende Krystalle abgeschieden, welche, aus Wasser umkrystallisirt, die Zusammensetzung $C_8H_{11}N_3O_2$ zeigten. Es hatte demnach unter Abspaltung von nur einer Molekel Wasser eine Verbindung $C_4H_4N_3H_2 . C_4H_5O_2$:

$$C_4H_4N_3H_3 + CH_3 . CO . CH_2 . CO_2H = H_2O + C_4H_4N_3H_2 . C_4H_5O_2$$

sich gebildet. (Gefunden C = 53.12, H = 6.37, N = 23.36 pCt.; berechnet C = 53.04, H = 6.08, N = 23.20 pCt.)

Ob, wie es wahrscheinlich ist, der Verbindung die Constitution



zukommt, habe ich nicht weiter untersucht.

Etwas eingehender untersucht wurde das Phenylmethyloxypyrimidin, welches, wie erwähnt, aus Benzamidin und Acetessigäther entsteht und wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Bekanntlich besitzen die Pyrimidine sowohl basische wie saure Eigenschaften und lösen sich mit Leichtigkeit in Alkalien und Mineralsäuren. Einige Salze des Phenylmethyloxypyrimidins, $C_{11}H_9N_2OH$, mit Säuren sind bereits beschrieben worden und ich habe deshalb versucht, auch Metallsalze desselben zu gewinnen. Am geeignetsten schien hierzu das Silbersalz zu sein, weil es in neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist, jedoch habe ich es nicht in reinem Zustande zu gewinnen vermocht. Setzt man zu einer heissen wässrigen oder alkoholischen Lösung des Pyrimidins eine eben solche Lösung von Silbernitrat, so bleibt die Flüssigkeit völlig klar, auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällt aber ein weisser, körnig krystallinischer, ein wenig lichtempfindlicher Niederschlag, der sowohl in überschüssigem Ammoniak, wie in Salpetersäure äusserst leicht löslich ist. Seine Zusammensetzung wich aber von der berechneten erheblich ab, so wurde der Silbergehalt desselben bei der Darstellung aus wässriger Lösung zu 34.66 und 34.81 pCt., bei der aus alkoholischer Lösung zu 38.95 pCt. gefunden, während er sich zu 36.8 pCt. berechnet. Im ersten Fall war er dem-

nach wahrscheinlich mit freiem Pyrimidin, im zweiten mit Silbernitrat verunreinigt.

Mit Brom vereinigt sich das Phenylmethyloxypirimidin sehr leicht. Setzt man Brom zu einer Lösung des Pyrimidins in Chloroform, worin dasselbe sich ziemlich leicht löst, so scheidet sich alsbald in gelben, glänzenden Nadeln ein Niederschlag aus, ohne dass Bromwasserstoff auftritt. Der gelbe Niederschlag riecht schwach nach Brom und zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen. Im Haarröhrchen erhitzt, wird er bei 233^0 weiss, bei 240^0 schwarzbraun und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 245^0. Eine Brombestimmung der gelben Krystalle ergab 61.95 pCt. Brom, danach scheint das Pyrimidin 4 Atome Brom aufzunehmen, denn die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O . Br_4$ enthält 63.24 pCt. Brom, und bei der andauernden Bromabgabe der Verbindung musste der Bromgehalt zu niedrig gefunden werden.

Kocht man diese Verbindung mit Alkohol, so löst sie sich langsam und unter Zersetzung auf und beim Erkalten krystallisirt in farblosen, glänzenden, durchsichtigen, bei 260^0 schmelzenden Nadeln eine bromärmere Verbindung, nämlich $C_{11}H_9N_2Br$.

(Gefunden Br = 32.07 und 32.24, N = 11.80 pCt.
Berechnet Br = 32.13, N = 11.25 »)

Jedoch scheint die Verbindung ebenso schwer verbrennlich zu sein, wie das Pyrimidin selbst, so dass der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden worden ist:

Gefunden C = 50.39 und 50.68, H = 4.55 und 4.05 pCt.
Berechnet C = 53.41 H = 3.62

Gegen Reductionsmittel verhält sich das Phenylmethyloxypyrimidin sehr beständig. Sowohl in saurer wie alkalischer Lösung wird es weder in der Kälte noch in der Hitze durch nascirenden Wasserstoff verändert. Versucht wurden Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge. Es addirt also keinen Wasserstoff.

Dagegen lässt es sich von seinem Sauerstoff durch langsame Destillation mit der zehnfachen Menge Zinkstaub aus schwer schmelzbaren Röhren befreien. Man erhält alsdann ein braunes Oel, welches mit Ausnahme von wenig Harz in Salzsäure löslich ist. Die filtrirte salzsaure Lösung wurde mit Platinchlorid fractionirt gefällt, die späteren, hellgelb gewordenen Fällungen, welche unter Zersetzung bei 190^0 schmolzen, mit Natronlauge zersetzt und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb

die Base als ein schnell zu farblosen, bei 74—78° schmelzenden Nadeln erstarrendes Oel. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2$, ist Phenylmethylpyrimidin, und liefert wieder das bei 190° schmelzende Platindoppelsalz. Analysirt wurden nur Platinsalze verschiedener Darstellung und verschiedenen Reinheitsgrades.

	Berechnet	Gefunden				
C	35.22	36.05	36.41	36.57	36.56	pCt.
H	2.93	4.5	4.39	3.54	3.98	»
Pt	25.95	25.91	24.96	25.33	25.33	»

Das Platinsalz enthält lufttrocken $5H_2O$, die es leicht bei 100° verliert (gef. 10.10, ber. 10.72 pCt. H_2O).

Durch Chromsäure in Essigsäure, ebenso durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird das Phenylmethyloxypyrimidin kaum angegriffen, ebenso zeigt es sich unempfindlich gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Dagegen wird es von Kaliumpermanganat in saurer Lösung leicht oxydirt, jedoch zugleich gespalten, so dass als fassbares Oxydationsproduct lediglich Benzamid gewonnen wurde.

Da das Phenylmethyloxypyrimidin sich so sehr stabil gegen Reductionsmittel erwies, habe ich versucht, das aus ihm durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid leicht zu erhaltende, bei 71° schmelzende Phenylmethylchlorpyrimidin, $C_{11}H_9N_2Cl$ [1]), in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren. Thatsächlich wurde hierbei eine chlorfreie Base erhalten, aber wie sich später herausstellte, entsteht bei der Reaction lediglich der Aethyläther des Oxypyrimidins,

$$C_{11}H_9N_2OC_2H_5.$$

Das Chlor des Chlorpyrimidins ist nämlich leicht durch andere Radikale austauschbar und man erhält den Aether viel leichter, wenn man das gechlorte Pyrimidin mit überschüssigem Natriumalkoholat kurze Zeit kocht. Ich habe ihn in etwas grösserer Menge auf folgende Weise dargestellt.

Chlorpyrimidin wurde mit Natriumalkoholat eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, darauf der überschüssige Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und das sich abscheidende Oel mit Aether ausgeschüttelt. Etwa entstandenes Oxypyrimidin bleibt, weil die Flüssigkeit stark alkalisch ist, in der alkalischen Lösung. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel wurde zur weiteren Reinigung in das schwer lösliche Jodhydrat verwandelt, dieses

---

[1]) Vergl. diese Berichte XVII, 2520.

wiederholt umkrystallisirt und dann mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Aethers destillirt.

Das Phenylmethyläthoxypyrimidin, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5$, bildet farblose, durchsichtige, dicke Prismen, die bei 30—31° schmelzen, bei 300—301° unzersetzt sieden und unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren sind.

(Gefunden C = 72.99, H = 6.96 pCt.
Berechnet C = 72.89, H = 6.54 »)

Die Lösung dieses Aethers in Salzsäure, welche beim Verdünnen mit Wasser sich trübt, liefert beim Abdampfen das Chlorhydrat, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 . HCl + 2H_2O$, in feinen, weissen, sehr löslichen Nadeln. In wasserhaltigem Zustande erweicht das Salz bei 80°, schmilzt bei 86° zu einer klaren, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; dagegen schmilzt es in wasserfreiem Zustande unter Zersetzung bei 148—149°. Sein Krystallwasser verliert das Salz übrigens schon beim Verweilen über Schwefelsäure.

(Gefunden C = 62.07, H = 6.53, Cl = 14.02 pCt.
Berechnet C = 62.27, H = 5.98, Cl = 13.77 »)

Der Wassergehalt wurde zu 12.47 und 12.58 pCt. gefunden; für $2H_2O$ berechnen sich 12.58 pCt.

Die Zersetzung, welche das Salz beim Schmelzen nach dem Trocknen erleidet, wurde genauer studirt, indem etwa 2 g in einer kleinen Retorte im Oelbade auf ca. 150° erhitzt und die entweichenden Dämpfe durch eine mit Kältemischung umgebene U-Röhre geleitet wurden. In der U-Röhre hatte sich eine bei gewöhnlicher Temperatur siedende, leicht endzündliche und mit grüner Flamme brennende Flüssigkeit verdichtet (Chloräthyl), während in der Retorte ein bei 216° schmelzender Rückstand hinterblieb, der sich nach allen seinen Eigenschaften als Phenylmethyloxypyrimidin erwies. Die Zersetzung erfolgt demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{11}H_9N_2OC_2H_5 . HCl = C_{11}H_9N_2OH + C_2H_5Cl.$$

Setzt man zu der salzsauren Lösung des Oxypyrimidinäthers Platinchlorid, so scheidet sich allmählich das Platindoppelsalz,

$$(C_{11}H_9N_2OC_2H_5 . HCl)_2 . PtCl_4,$$

in sternförmig gruppirten gelbrothen Prismen aus, die bei 197° unter stürmischer Zersetzung schmelzen, kaum in kaltem Wasser löslich sind und beim Stehenbleiben in der sauren Mutterlauge, schneller beim Kochen mit saurem Wasser sich unter Bildung von Platinsalmiak zersetzen.

(Gefunden C = 37.50, H = 4.26, Pt = 23.05, 23.02 pCt.
Berechnet C = 37.25, H = 3.58, Pt = 23.22 »)

Setzt man mässig verdünnte Jodwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung des Aethers, so scheidet sich das Jodhydrat,

$$C_{11}H_9N_2OC_2H_5 . HJ$$

in gelben Prismen ab, die sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen und daraus in langen gelben Nadeln krystallisiren. Das Salz schmilzt bei 143.5°. Es scheint $^1/_2 H_2O$ zu enthalten.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 . HJ + {}^1/_2 H_2O$		Gefunden
C	44.44	44.25 pCt.
H	4.56	5.31 »
J	36.18	35.44 »

Um die leichte Ersetzbarkeit des Chlors in dem Chlorpyrimidin, $C_{11}H_9N_2Cl$, noch anderweitig zu constatiren, wurde Letzteres mit Anilin ca. eine halbe Stunde lang erwärmt und dadurch das salzsaure Phenylmethylpyrimidinanilid, $C_{11}H_9N_2 . NHC_6H_5$, gewonnen. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether das Chlorhydrat gefällt. Aus Salzsäure umkrystallisirt bildet dasselbe kleine, feine, lange Nadeln, die bei 236° sich schwärzen und bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

(Gefunden C = 68.55, H = 6.29, Cl = 12.51 pCt.
Berechnet C = 68.59, H = 5.38, Cl = 11.93 »)

Die aus dem Chlorhydrat dargestellte freie Base schmilzt bei 150 bis 153°, ihr Nitrat bei 85—87°.

Bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Lifschütz und Bissinger unterstützt worden.

548. A. Pinner: Ueber Tartronsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 26. October.)

Im Verfolg meiner Untersuchung über die aus Trichlormilchsäure zu erhaltende Tartronsäure[1]) hat sich herausgestellt, dass die Ausbeute an Säure nicht grösser wird, wenn man den Trichlormilchsäureäther direct mit Barytwasser verseift, so dass ich schliesslich bei der von mir a. a. O. gegebenen Vorschrift, die Verseifung des Aethers mit ca. 4 Molekülen einer 10procentigen, warmen Natronlauge vorzunehmen

[1]) Diese Berichte XVIII, 752.

und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Chlorbaryum die Tartronsäure zu fällen, stehen geblieben bin. Ebenso haben die Versuche, andere unlösliche Salze der Säure zur Trennung von der grossen Menge Chlorbaryum zu verwenden, ungünstige Resultate ergeben. Bei der Fällung mit Bleiacetat in heisser, verdünnter Lösung erhält man einen Niederschlag, der auch nach mehr wie zehnmaligem Auskochen mit heissem Wasser noch stark chlorhaltig sich zeigte, weil höchst wahrscheinlich ein sehr schwer zersetzbares Doppelsalz von tartronsaurem Blei und Chlorblei sich bildet. Quecksilberchlorid wird namentlich in der Wärme schnell von Tartronsäure reducirt und der krystallinische Niederschlag besteht lediglich aus Queksilberchlorür. Die Salze der Schwermetalle, welche sonst noch versucht wurden (Kupfer-, Zink-, Cadmiumsalze) lieferten schleimige, schlecht auswaschbare Niederschläge.

Ferner zeigte sich bei der Darstellung des Tartronsäureäthers nach der früher schon erwähnten Methode, nämlich Einleiten von Salzsäuregas in das mit absolutem Alkohol versetzte Barytsalz, dass nur ein Theil der Säure in den leicht zu reinigenden, neutralen Aether übergeführt wird. Denn saugt man die alkoholische Lösung von dem entstandenen Chlorbaryum ab und versetzt sie mit Aether, so erhält man zwei Schichten, deren obere (ätherische) den neutralen, deren untere aber wahrscheinlich den sauren Aether enthält. Denn diese untere giebt auf Zusatz von Barytwasser wieder einen starken Niederschlag von tartronsaurem Baryt.

Der Tartronsäureäther, $C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$, siedet bei 222—225°, zersetzt sich leicht durch Wasser und schon durch die Feuchtigkeit der Luft und wird durch Ammoniak leicht in das Amid übergeführt. Bei der Rectification grösserer Mengen von Aether und namentlich bei der Ueberführung des stets erhaltenen Vorlaufs, der hauptsächlich aus Alkohol besteht, in Amid, hat sich gezeigt, dass neben der Tartronsäure stets kleine Mengen von Oxalsäure bei der Verseifung des Trichlormilchsäureäthers entstehen, was mir früher entgangen war.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich ausser Dichloressigsäure keine weiteren Nebenproducte bei der Darstellung der Tartronsäure habe isoliren können. Es sind also bis jetzt ausser der normal und in leicht zu erklärendem, chemischen Process sich bildenden Tartronsäure Dichloressigsäure und in sehr untergeordneter Menge Oxalsäure constatirt worden, deren Entstehung eine Reduction voraussetzt. Um derartige durch Reduction entstandene Säuren aufzufinden, wurde Trichlormilchsäureäther auf gewöhnliche Weise mit Natronlauge verseift, das Reactionsproduct mit der Hälfte der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Salzrückstand so lange aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis er völlig frei von beigemengtem

Chlornatrium war. Das so gereinigte Salz enthielt lufttrocken 33.24 pCt. Chlor und 20.59 pCt. Natrium und besass stark reducirende Eigenschaften, so dass es ein Gemenge von dichloressigsaurem und ameisensaurem Natrium zu sein schien. Dichloressigsaures Natrium enthält 47.02 pCt. Chlor und 15.23 pCt. Natrium. Allein ich habe vergeblich aus diesem Gemenge ameisensaures Blei in reinem Zustande zu gewinnen mich bemüht. Die Entstehung von Ameisensäure würde die gleichzeitige Bildung von Dichloressigsäure aus der Trichlormilchsäure leicht erklären:

$$CCl_3 . CHOH . CO_2H = CCl_2 : C(OH) . CO_2H + HCl$$

$$CCl_2 : C(OH) . CO_2H + H_2O = CHCl_2 . C(OH)_2 . CO_2H$$

$$CHCl_2 . C(OH)_2 . CO_2H = CHCl_2 . COOH + HCO_2H.$$

Das Tartronamid, $CONH_2 . CHOH . CONH_2$, habe ich durch Uebergiessen des Aethers mit überschüssigem Ammoniak (am besten wählt man wässeriges Ammoniak) bereitet. Aus der klaren Lösung krystallisirt allmählich in anscheinend monosymmetrischen, langgezogenen, sechsseitigen Blättchen, die zu Drusen sich vereinigen, das Amid aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 195—196°, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol löslich und unterscheidet sich durch diese Eigenschaften leicht von dem unschmelzbaren Oxamid.

	Berechnet	Gefunden		
C	30.51	30.82	30.42	30.82 pCt.
H	5.08	5.38	5.32	5.30 »

Dagegen ergaben die Stickstoffbestimmungen nach der Dumasschen Methode stets ein zu hohes Resultat, und zwar, weil sich stets, wie wiederholt constatirt wurde, Stickoxyd gebildet hatte. So wurden gefunden Stickstoff 27.06, 29.55, 29.47 pCt., während die Substanz nur 23.73 pCt. enthält. Beim Glühen mit Natronkalk allein wurde zu wenig Stickstoff gefunden (21.48 pCt.) und auch beim Mischen der Substanz mit der dreifachen Menge Zucker, um den hohen Gehalt derselben an Sauerstoff zu paralysiren, wurden nur 22.61 pCt. statt 23.73 pCt. Stickstoff erhalten. Gleichwohl ist die Substanz vollkommen rein gewesen, denn derselbe Schmelzpunkt wurde nicht nur bei verschiedenen Darstellungen, sondern auch bei häufigerem Umkrystallisiren des Amids immer wieder gefunden.

549. W. Ramsay und S. Young: Ueber die sogenannte »specifische Remission« von Kahlbaum und die wahre Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur der Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 19. October.)

G. W. A. Kahlbaum[1]) hat eine Reihe von Versuchen beschrieben, durch die er die Siedepunkte von zahlreichen Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken, und dabei eine neue charakteristische Grösse gefunden zu haben glaubt, welche er »specifische Remission« genannt hat. Seine Abhandlungen sind in neuerer Zeit von Naumann[2]) kritisirt worden und nach unserer Meinung mit grosser Berechtigung. Es wird daher nicht nöthig sein, diese Kritik unsererseits zu wiederholen; dagegen sei es uns erlaubt, erstens die Unrichtigkeit der Kahlbaum'schen experimentellen Bestimmungen zu beweisen, und zweitens die wahre gesetzmässige Beziehung zwischen Druck und Siedepunkt anzudeuten.

In einer früheren Abhandlung[3]) haben wir bewiesen, dass bei einem festen Körper, z. B. Campher, für jeden Druck eine constante Temperatur besteht, bei welcher der Körper sich verflüchtigt. Diese Temperatur haben wir die Verflüchtigungstemperatur genannt (Volatilising-point) und behaupten, dass sie dasselbe für einen festen Körper bedeutet, was der Siedepunkt für eine Flüssigkeit ist. Bei einem constanten Druck kann diese Temperatur nicht überschritten werden. Wird durch stärkeres Heizen dem festen Körper mehr Wärme zugeführt, so verdampft er schneller, doch wird seine Temperatur dabei nicht erhöht. Dies wird durch genaue Versuche bestätigt in einer zweiten Abhandlung[4]). Zuletzt haben wir zwei Abhandlungen[5]) veröffentlicht, in deren erster wir zeigen, dass die vorgeschlagene Methode auch für Bestimmungen der Dampfspannung von Flüssigkeiten sich anwenden lässt, und in deren zweiter wir eine Methode beschreiben, bei welcher beliebige constante Temperaturen erreicht und erhalten werden können, indem der zu erhitzende Apparat durch einen Dampf umhüllt wird, welcher seine constante Temperatur behält, indem er aus einer unter constantem Druck siedenden Flüssigkeit sich entwickelt.

Wir haben in den oben citirten Abhandlungen genügend bewiesen, dass Ueberhitzung eines in Dampf steckenden Thermometers nur dann vermieden wird, wenn man die Kugel mit Baumwolle oder dergleichen

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2476; XVII, 1245; XVIII, 2100.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1973.

[3]) Transactions of the Royal Society Part I, 1884.

[4]) Transactions of the Royal Society Part II, 1884.

[5]) Journ. of the Chemical Society.

Material sorgfältig einwickelt; denn dann und nur dann findet Verdampfung an der Oberfläche statt. Es ist gewiss wahr, dass, wenn das Thermometer sich weit von der siedenden Flüssigkeit im Dampf befindet, die Ueberhitzung eine unbeträchtliche ist. Doch ist es immerhin nöthig, sich sorgfältig dagegen zu wahren. Diese Versuche haben nach unserer Meinung vollständig bewiesen, was von keinem Physiker bezweifelt worden ist, bis Carnelley seine jetzt aufgegebene Entdeckung des warmen Eises publicirte, nämlich dass die statischen und die dynamischen Methoden der Messung von Dampfspannungen identische Resultate ergeben. Dass eine Flüssigkeit sich überhitzen lässt und dass der aus ihr steigende Dampf auch überhitzt werden kann, lässt sich nicht bezweifeln. Doch ist es wohl bekannt, dass dies von der Beschaffenheit des Gefässes abhängt, in dem die Flüssigkeit siedet. Selbst wenn die Flüssigkeit sich nicht überhitzt, kann doch der Dampf sich überhitzen, wenn er mit einer heissen Oberfläche in Berührung kommt. Dies wird natürlich um so mehr der Fall sein, wenn diese Oberfläche ein guter Wärmeleiter ist. Anstatt gegen diese Ueberhitzung zu schützen, hat Kahlbaum seinen Apparat wirklich so construirt, dass eine Ueberhitzung kaum zu vermeiden wäre, indem sein Destillirkolben aus Platin, einem vortrefflichen Wärmeleiter, besteht.

An einem Beispiel soll die starke Unrichtigkeit der Zahlen Kahlbaum's nachgewiesen werden. Nehmen wir Aethylalkohol, dessen Dampfspannung von Regnault untersucht und durch manchen späteren Beobachter bestätigt worden ist. Da auch wir diese Substanz theilweise untersucht haben, auch bei sehr niedrigen Drucken, unter voller Bestätigung von Regnault's Arbeit, so citiren wir nebenbei auch die von uns gefundenen Zahlen.

Dampfspannung von Aethylalkohol, nach Kahlbaum (K.), Regnault (R.) und Ramsay und Young (R. und Y.).

Druck	Temperatur		
	K.	R.	R. und Y.
5 mm	+ 1.5°	— 13.75°	—
10 mm	6.5°	— 3.6°	— 2.85°
15 mm	9.5°	+ 2.5°	+ 2.80°
20 mm	12.4°	6.95°	7.35°
25 mm	14.4°	10.45°	10.75°
50 mm	23.5°	21.95°	22.15°
75 mm	29.0°	29.20°	29.20°

Hieraus ist ersichtlich, wie werthlos die Kahlbaum'schen Zahlen sind. Und wenn dies für den Aethylalkohol erwiesen ist, so darf man auch vermuthen, dass bei den anderen von Kahlbaum untersuchten Substanzen ähnliche Fehler sich entdecken lassen werden. Hr. Arthur

Richardson in Bristol hat in neuester Zeit eine Reihe von Säuren und Alkoholen in Betreff der Dampfspannungen untersucht. Seine Resultate, welche in kurzer Zeit veröffentlicht sein werden, beweisen, dass für diejenigen Substanzen, die von ihm und von Kahlbaum untersucht worden sind, sich gerade eben solche Differenzen vorfinden, wie wir sie für den Aethylalkohol nachgewiesen haben. Doch beschränken wir uns auf das einzige Beispiel des Aethylalkohols, weil dieser auch für den Meister in Experimentaluntersuchungen dieser Art, Regnault, der Gegenstand einer ausführlichen Arbeit gewesen ist.

Die Uebereinstimmung zwischen Regnault's Zahlen und den unsrigen ist leicht ersichtlich. Dabei ist ganz besonders zu bemerken, dass Regnault's Resultate durch die statische und die unsrigen durch die dynamische Methode gewonnen sind.

Nun erlauben wir uns eine vorläufige Skizze von einer Abhandlung zu geben, die im Philosophical Magazine im December dieses Jahres mit vollen Details veröffentlicht werden soll, um die nach unserer Meinung wahre Beziehung zwischen Temperatur und Druck einer siedenden Flüssigkeit anzudeuten.

Für die wohlbekannte Gleichung,

$$\frac{L}{s_1 - s_2} = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T},$$

(wo L die latente Wärme eines gesättigten Dampfes, s_1 sein Volum, s_2 das Volum der Flüssigkeit, $\frac{dp}{dt}$ der Zuwachs an Druck für eine Temperaturerhöhung von einem Grad, unter der Voraussetzung, dass dieser Zuwachs gleichförmig bleibt, t die absolute Temperatur und T das Wärmeäquivalent der Arbeit), hat der eine von uns schon 1877 in einer nicht veröffentlichten Abhandlung, die vor der Philosophical Society von Glasgow gelesen wurde, gezeigt, dass der Werth von $\frac{L}{s_1 - s_2}$ eine approximative Constante für manche Flüssigkeiten ist. Nun hat der Andere von uns die Entdeckung gemacht, dass für den Ausdruck $\frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T}$ dies auch behauptet werden kann, und dass, wenn man zwei Körper A und B bei zwei verschiedenen Drucken p_1 und p_2 vergleicht,

$$\frac{\frac{dp}{dt}\frac{t}{T} \text{ für A bei } p_1}{\frac{dp}{dt}\frac{t}{T} \text{ für B bei } p_1} = \frac{\frac{dp}{dt}\frac{t}{T} \text{ für A bei } p_2}{\frac{dp}{dt}\frac{t}{T} \text{ für B bei } p_2},$$

und dass diese Beziehung zwischen weit entfernten Drucken bestehen bleibt.

Es ist auch möglich, diese Beziehung in anderer Weise auszudrücken. Setzt man T_A und T_B für die absoluten Temperaturen von

A resp. B, und vergleicht man die absoluten Temperaturen, bei welchen A und B unter p_1 und p_2 sieden, so findet man

$$\frac{T_A}{T_B} \text{ bei } p_1 = \frac{T_A}{T_B} \text{ bei } p_2,$$

wenn nahe verwandte Substanzen, z. B. Aethylchlorid, -bromid und -jodid, und Chlor- und Brombenzol mit einander verglichen werden. Wenn aber die Substanzen nicht verwandt sind, so hat die erste Hälfte obiger Gleichung eine gewisse Proportionalität zur zweiten Hälfte. Setzt man zunächst

$$R = \frac{T_A}{T_B} \text{ bei } p_1,$$

$$R' = \frac{T'_A}{T'_B} \text{ bei } p_2$$

und

$$r = \text{constant},$$

dann ist

$$R' = R + r\ (T'_A - T_A).$$

Es ist möglich, r in folgender Weise zu erhalten. Macht man die absoluten Temperaturen von A oder B zu Ordinaten und die Werthe von R, R' u. s. w. zu Abscissen, so fallen die Werthe von R, R' u. s. w. in eine gerade Linie, und der Werth von r bei irgend welcher Temperatur von A oder B lässt sich leicht berechnen. Daraus folgt, dass, wenn man die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur für irgend einen Körper genau weiss, und auch die Dampfspannungen eines zweiten Körpers, eines festen oder flüssigen, dissociationsfähigen oder beständigen, bei zwei oder drei von einander genügend entfernten Temperaturen kennt, es möglich ist, die ganze Dampfspannungscurve für den zweiten Körper abzuleiten.

Die Möglichkeit dieser Berechnung hängt natürlich an dem Beweis, dass in allen Fällen r einen constanten Werth besitzt. Dies ist schon bewiesen worden für folgende Substanzen:

$$\frac{CS_2}{H_2O};\ \frac{H_2O}{C_2H_6O};\ \frac{C_2H_6O}{CH_4O};\ \frac{CS_2}{C_4H_{10}O};\ \frac{CS_2}{C_2H_5Br};\ \frac{CS_2}{C_2H_5Cl};\ \frac{C_6H_5Cl}{H_2O};$$

$$\frac{C_6H_5Br}{H_2O};\ \frac{C_6H_5.NH_2}{H_2O};\ \frac{C_6H_4(OH)COOCH_3}{H_2O};\ \frac{C_{10}H_7Br}{H_2O};\ \frac{S}{CS_2};\ \frac{CS_2}{C_2H_4};$$

$$\frac{C_2H_6O}{O};\ \frac{H_2O}{O};\ \frac{S}{O};\ \frac{C_2H_4O_2\ \text{(fest)}}{H_2O};\ \frac{C_2H_4O_2\ \text{(flüssig)}}{H_2O};\ \frac{NH_4Cl}{H_2O};$$

$$\frac{NH_4.NH_2.CO_2}{H_2O};\ \frac{CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)}{H_2O};\ \frac{CCl_3.CH(OH)(OCH_3)}{H_2O}.$$

Schliesslich finden wir, dass $\frac{Hg}{H_2O}$ auch eine Constante giebt, doch nicht mit den von Regnault gegebenen Zahlen, wohl aber mit den von uns bestimmten.

University College Bristol, October 1885.

550. Victor Villavecchia: Ueber einige Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 27. October.)

Auf Veranlassung und unter unmittelbarer Leitung des Hrn. Prof. Cannizzaro habe ich ein genaueres Studium der von Sestini[1]) entdeckten Photosantonsäure unternommen. Bei der Darstellung dieser Säure und des Photosantonins habe ich die von Sestini angegebene Methode befolgt und ich konnte hierbei definitiv constatiren, dass in der That das Licht dasjenige Agens ist, welches die Umwandlung des Santonins in diese beiden neuen Körper bewirkt. Bewahrt man Lösungen des Santonins in Essigsäure (10 g Santonin im Liter Säure vom spec. Gew. 1.06) oder in Alkohol (8 g Santonin im Liter Alkohol von 65°) länger als zwei Monate im Dunkeln auf, so bleibt dasselbe vollkommen unverändert.

I. Photosantonsäure.

Diese Säure bildet sich in geringen Mengen in den alkoholischen, in grösseren Mengen in den essigsauren Lösungen des Santonins. Die beste Ausbeute wird in folgender Weise erhalten. Eine Lösung von 10 g Santonin in 1 L Essigsäure von der Dichte 1.067, der man 100 ccm Wasser hinzufügt, wird während eines Monats der Wirkung des Lichtes ausgesetzt. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wird nach dieser Zeit auf dem Wasserbade im Vacuum bis zur syrupösen Dichtigkeit eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und mit einer lauwarmen Sodalösung behandelt. Die harzige Substanz löst sich nicht vollständig in der alkalischen Flüssigkeit; der ungelöste Rückstand wird in Alkohol gelöst, beim freiwilligen Verdunsten erhält man Prismen, die nach geeigneter Reinigung bei 182—183° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_5$, besitzen, was einem Molekül Santonin plus einem Molekül Essigsäure entspricht. Ich behalte mir das weitere Studium dieser Substanz vor.

Die alkalische Lösung, welche den grössten Theil des Productes enthält, wird mit Salzsäure behandelt. Es scheidet sich Photosantonsäure in reichlicher Menge aus, die nach einer Reihe von Krystallisationen aus Alkohol ungefärbte, prismatische Krystalle darstellt und alle von Sestini angegebenen Eigenschaften zeigt.

Die Photosantonsäure verliert bei 100° ein Molekül Wasser und schmilzt bei 154—155°. Sestini fand 153°. Die entwässerte Säure hat die Zusammensetzung

$$C_{15}H_{20}O_4.$$

[1]) Gazz. chim. ital. VI, 357; diese Berichte IX, 1689.

Die Analysen gaben die folgenden Zahlen, die mit denen Sestini's gut übereinstimmen:

	Gefunden					Berechnet
	Villavecchia		Sestini			für $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$
H_2O	6.44	6.51	6.76	6.44	6.52	6.38 pCt.

	Gefunden			Berechnet
	Villavecchia	Sestini		für $C_{15}H_{20}O_4$
C	68.11	68.09	68.11	68.18 pCt.
H	7.57	7.70	8.14	7.57 »

Wenn man der Zusammensetzung der Salze der Photosantonsäure und des Photosantonins Rechnung trägt, so kann man das in der Photosantonsäure enthaltene Wasser nicht, wie Sestini that, als Krystallwasser betrachten, sondern muss es als integrirenden Bestandtheil des Moleküls der Säure ansehen. Die nicht entwässerte Photosantonsäure und die bei 100° getrocknete Säure stehen in derselben Beziehung zu einander wie das Santonin zur Santoninsäure.

Photosantonsaures Baryum. Löst man die Säure in kaltem Barytwasser auf und entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher absoluter Alkohol das Salz als weissen, amorphen Niederschlag ausfällt, der mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das bei 100° bis 105° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_5Ba$. Die Analysen gaben die folgenden Zahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_{15}H_{20}O_5Ba$
Ba	31.36	32.23	32.91	32.85 pCt.

während die Formel $C_{15}H_{18}O_4Ba$ 34.34 pCt. Baryum verlangen würde. Wird das Salz über 105° erwärmt, so fängt es an sich gelb zu färben und zu zersetzen.

Photosantonsaures Silber. Man erhält dieses Salz, wenn man die Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat versetzt, in Form eines weissen Niederschlages. Es wurde in zwei Fractionen ausgefällt, die beiden Fractionen zeigten jedoch dieselbe Zusammensetzung. Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, zuerst im Vacuum und dann bei 100° getrocknet. Hierbei verlor er nicht an Gewicht, bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Braunfärbung. Das Salz ist am Licht leicht zersetzlich, deshalb wurden die beschriebenen Operationen möglichst im Dunkeln ausgeführt. Die Analysen, mit denen auch einige Sestini's übereinstimmen, führen zur Formel:

$$C_{15}H_{20}O_5Ag_2.$$

	Gefunden				Berechnet
	Sestini			Villavecchia	für $C_{15}H_{20}O_5Ag_2$
Ag	43.20	43.28	43.05	42.73	43.40 pCt.

Die Formel $C_{15}H_{18}O_4Ag_2$ würde 45.19 pCt. Silber verlangen.

II. Photosantonin.

Die beste Darstellungsart dieses Körpers ist die folgende: Eine Lösung von 20 g Santonin im Liter Alkohol von 90° wird während dreier Monate der Wirkung des directen Lichtes ausgesetzt. Die kaum gelb gefärbte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Lösungsmittels im Vacuum auf dem Wasserbade destillirt; zum Rückstand, einem dicken, gelbbraun gefärbten Oel, fügt man eine lauwarme Sodalösung und erwärmt gelinde. Den in der alkalischen Flüssigkeit gelösten Theil des Productes erhält man beim Neutralisiren mit Salzsäure in Form eines flockigen Niederschlages, aus Alkohol umkrystallisirt giebt er bei 154° schmelzende Krystalle der Photosantonsäure.

Der im Carbonat ungelöst gebliebene Theil wird in Aether aufgelöst; aus dieser Lösung setzen sich nach einiger Zeit tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 154—155° ab.

Die so erhaltene Substanz ist ein Isomeres des Photosantonins, hat die Formel $C_{17}H_{24}O_4$ und ist rechtsdrehend, während das Photosantonin linksdrehend ist, und zwar für 0.3825 g in 50 ccm Alkohol gelöst bei einer Temperatur von 13°:

$$[\alpha]_D = + 76.77^0.$$

Das Studium dieses neuen Körpers soll fortgesetzt werden. Die ölige Flüssigkeit, aus welcher die oben erwähnte Substanz abgesondert wurde, wurde von Neuem mit Aether behandelt. Bei langsamem Verdunsten wurden andere bei 68—69° schmelzende Krystalle erhalten, die sich in Allem mit dem Photosantonin Sestini's identisch erwiesen. Das letztere ist das Hauptproduct der Reaction, während die anderen beiden Substanzen sich in viel geringerer Menge bilden. Das bei 154—155° schmelzende Isomere des Photosantonins bildet sich jedoch reichlicher, wenn man an Stelle des gewöhnlichen den absoluten Alkohol anwendet.

Das so erhaltene Photosantonin hat alle von Sestini beschriebenen Eigenschaften, es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend: für 1.0010 g Substanz gelöst in 50 ccm Alkohol von 14°

$$[\alpha]_D = - 121.6^0,$$

für 1.0980 g in 50 ccm Alkohol bei 14°

$$[\alpha]_D = - 118.4^0.$$

Die Analysen des Photosantonins führten zur Formel

$$C_{17}H_{24}O_4.$$

	Gefunden					Ber. für $C_{17}H_{24}O_4$
C	69.76	69.42	69.49	69.53	69.83	69.86 pCt.
H	8.68	8.24	8.35	8.25	8.47	8.21 »

Hieraus folgt also, dass das Photosantonin nicht der Diäthyläther der Photosantonsäure ist, wie Sestini annahm, sondern viel-

mehr der Monoäthyläther der wasserfreien Photosantonsäure.

Die bei 100° getrocknete Photosantonsäure würde also eine Lactonsäure sein, die mit den Alkalien der zweibasischen Oxysäure entsprechende Salze giebt und das Photosantonin ist der Aethyläther dieser Lactonsäure. Man würde also die folgenden Formeln haben:

$$C_{13}H_{19}\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} \qquad C_{13}H_{19}\begin{cases}OH\\COO\\COO\end{cases}\!\!>Ba \qquad C_{13}H_{19}\begin{cases}O-\\CO-\\COOH\end{cases}$$

Photosantonsäure — Baryumsalz — bei 100° getrocknete Photosantonsäure

$$C_{13}H_{19}\begin{cases}O-\\CO-\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Photosantonin.

Das Photosantonin wird auch erhalten aus der Photosantonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure oder aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. Im letzteren Fall erhält man aus dem neutralen Salz nicht den Biäthyläther, sondern vielmehr den Monoäthyläther wie bei den Lactonsäuren gewöhnlich.

Das Photosantonin wird nur langsam von gasförmigem Ammoniak angegriffen, leichter von Baryumhydrat und Aetznatron, so die entsprechenden Salze der Photosantonsäure bildend.

III. Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Photosantonsäure.

Wenn man einen Strom gasförmiger Salzsäure durch eine alkoholische Lösung der Photosantonsäure leitet, so erhält man nicht Photosantonin, sondern den Biäthyläther einer Säure, welche ein Molekül Wasser weniger enthält als die nicht entwässerte Photosantonsäure. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle eine Säure mit zwei doppelten Bindungen bilde, für die ich den Namen Dehydrophotosantonsäure vorschlage.

Die Reaction würde die folgende sein:

$$C_{13}H_{19}\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} - H_2O = C_{13}H_{18}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

18 g reiner Photosantonsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und durch die Lösungen während einiger Stunden trockenes Salzsäuregas geleitet. Die Lösung färbte sich schmutzigroth, während sie sich in dem Maasse erwärmte, als die Absorption des Gases zunahm.

Der Alkohol wurde abdestillirt und mit Sodalösung gewaschen. Beim Ausschütteln mit Aether erhält man eine Lösung des neuen

Körpers, welche beim Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbgefärbtes, dickes Oel hinterlässt. Das Product wurde aus dem Oelbade bei niederem Druck (2—3 mm) destillirt. Es wurden nach einander drei Fractionen aufgefangen, die eine bei 180—185° (Temperatur des äusseren Bades), die zweite grössere bei 185° und endlich eine dritte, bei welcher die Temperatur bis 200° stieg.

Es hinterblieb als Rückstand ein gelbbraun gefärbtes, in Alkohol und Aether lösliches Harz.

Die Hauptmenge des Products bestand aus einer völlig farblosen Flüssigkeit, die selbst nicht beim Abkühlen auf — 10° erstarrt; die erste Fraction enthielt geringe Mengen einer chlorhaltigen Substanz.

Nach einer zweiten Destillation wurde die Flüssigkeit analysirt. Die Zahlen führen zur Formel

$$C_{13}H_{18}<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{19}H_{28}O_4$
C	71.08	70.71	71.25 pCt.
H	8.94	8.85	8.75 »

Es ist also der Biäthyläther der Dehydrophotosantonsäure. Die Verbindung ist rechtsdrehend.

Für 0.7306 g Substanz gelöst in 25 ccm Alkohol bei 20.4°

$$[\alpha]_D = +20.4^\circ.$$

Wird der Aether mit einem Alkali verseift und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man nach Verdunsten des letzteren eine zähflüssige Substanz, die sich nach einiger Zeit in eine krystallinische Masse verwandelt.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigte Product schmilzt bei 132—133°. Die Analyse gab Zahlen, die zur Formel

$$C_{13}H_{18}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

führen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.86	68.18 pCt.
H	7.64	7.57 »

Man sieht, dieselbe ist der bei 100° getrockneten Photosantonsäure isomer, aber sie ist zweibasisch, während jene, wie oben gezeigt, eine einbasische Lactonsäure ist.

Die Dehydrophotosantonsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und rechtsdrehend wie ihr Biäthyläther.

Für 0.7114 g Substanz in 50 ccm Alkohol

$$[\alpha]_D = +31.9^\circ.$$

Das Baryumsalz, $C_{13}H_{18}<\begin{smallmatrix}COO\\COO\end{smallmatrix}>Ba$, erhält man, wenn man die freie Säure in Barytwasser löst, den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure entfernt und die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt. Die weisse, amorphe Fällung wurde im Vacuum getrocknet. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; auf 120—130° erhitzt verliert es nicht an Gewicht und bleibt völlig weiss.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{18}O_4Ba$
Ba	33.70	33.89	34.33 pCt.

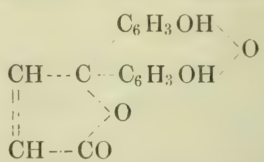
551. Rud. Burckhardt: Ueber Fluoresceïne der Maleïnsäure.

(Eingegangen am 26. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung von G. Lunge und mir (diese Berichte XVII, 1598) wurde die Einwirkung der Maleïnsäure resp. ihres Anhydrids auf verschiedene Phenole besprochen und die bis zu jenem Punkt erhaltenen Resultate mitgetheilt. Ich bin nun im Fall über jene Versuche ausführlicher berichten zu können.

Es wurde am angeführten Orte (diese Berichte XVII, 1598) gezeigt, dass sich Maleïnsäureanhydrid ähnlich dem Phtalsäureanhydrid mit Resorcin zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, welche ähnliche Eigenschaften wie das Fluoresceïn besitzt, indem sie in Alkalien aufgelöst, intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

Diese Verbindung, welche man Maleïnfluoresceïn nennen kann, wurde nun näher untersucht, und aus ihrer empirischen Zusammensetzung, sowie den Analysen des Bleisalzes und mehrerer anderer Derivate folgende Constitutionsformel abgeleitet:



Ein Dimethylmaleïnfluoresceïn wurde gebildet, indem das Maleïnfluoresceïn in Methylalkohol aufgelöst, mit etwas alkoholischem Kalihydrat versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler mit

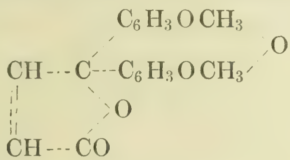
Jodmethyl erwärmt wurde. Das Reactionsproduct wurde darauf in Wasser gegossen, worin sofort eine reichliche Ausscheidung eines braunen Harzes stattfand. Das Harz wurde abfiltrirt, wieder in Methylalkohol aufgelöst und von neuem in kaltes Wasser gegossen. Nachdem der Alkohol durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt worden, setzte ich zu dem in Wasser suspendirten sehr fein vertheilten Niederschlag einige Tropfen Essigsäure, wodurch derselbe sich flockig zusammenballte und nun abfiltrirt werden konnte. Es gelang mir, denselben aus Aether, Methylalkohol und Eisessig in Form rother Nädelchen krystallisirt zu erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein analysenreines Product lieferten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$
C	65.89	65.85 pCt.
H	4.59	4.88 »
O	29.52	29.27 »

Dieses Resultat stimmt auf die Formel $C_{18}H_{16}O_6$; die Reactionsgleichung ist demnach folgende:

$$C_{16}H_{12}O_6 + 2CH_3J + 2KOH = C_{18}H_{16}O_6 + 2KJ + 2H_2O$$

und die Constitutionsformel dieses Dimethylmaleïnfluoresceïns:



Die Aehnlichkeit dieses aus Maleïnsäureanhydrid dargestellten Fluoresceïns mit dem aus Phtalsäure dargestellten liess erwarten, dass dasselbe durch Bromirung ein dem Eosin entsprechendes Derivat liefern werde. Allein alle Versuche, eine solche Verbindung darzustellen, schlugen fehl. Die Analysen der durch die Einwirkung von Brom auf Maleïnfluoresceïn erhaltenen Producte ergaben immer abweichende Resultate und lagen in der Mitte zwischen dreifach und einem vierfach bromirten Fluoresceïn.

Diacetylfluoresceïn. Eisessig wirkt auf Maleïnfluoresceïn nur lösend und nicht substituirend ein. Wird dagegen Maleïnfluoresceïn in Eisessig aufgelöst, diese Lösung mit Acetylchlorid versetzt und das Gemenge am Rückflusskühler erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr auftreten, so werden zwei Wasserstoffatome des Maleïnfluoresceïns durch Acetylreste ersetzt. Bei Anwendung von einem Gramm Maleïnfluoresceïn dauert die Reaction drei Stunden. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen, aus welchem sich dasselbe alsbald als gelbes Harz ausschied. Dieses wurde

abfiltrirt und in siedendem Eisessig aufgelöst, aus welchem die neue Verbindung nach einiger Zeit in gelblich weissen Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt blieb nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 157° constant.

Die Verbrennung der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}O_8$
C	62.75	62.50 pCt.
H	4.55	4.15 »
O	32.70	33.36 »

Die Reactionsgleichung ist folgende:

$$C_1H_{12}O_6 + 2\begin{matrix}CH_3\\ \vdots\\ COCl\end{matrix} = C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2 + 2HCl$$

Maleïnfluoresceïn.

Wie das Diacetylderivat des Fluoresceïns, so hat auch das entsprechende Diacetylderivat des Maleïnfluoresceïns seinen Charakter als Farbstoff durch das Eintreten der beiden Acetylgruppen vollständig verloren. Es bildet weisse Nadeln, welche schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, besonders siedendem, löslich sind. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Lässt man eine Lösung des Maleïndiacetylfluoresceïns in Eisessig längere Zeit an der Luft stehen, so wird die anfangs schwach gelblich gefärbte Lösung nach und nach roth, und scheidet sich ein rothes Harz, wahrscheinlich ein Oxydationsproduct, aus.

Einwirkung der Naphtole auf Maleïnsäureanhydrid.

Die beiden Naphtole reagiren mit Maleïnsäureanhydrid bei weitem nicht so leicht als Resorcin; es war mir unmöglich ohne Anwendung von Condensationsmitteln mit Maleïnsäureanhydrid Fluoresceïne oder isolirbare Verbindungen mit färbenden Eigenschaften darzustellen. Die Anwendung solcher hat aber wieder den Nachteil, dass die Reaction nicht so glatt von statten geht und die Bildung von Harzen eine ziemlich bedeutende ist.

Als Condensationsmittel wandte ich Chlorzink und Schwefelsäure an, jedoch vorzugsweise das erstere, da die Anwendung von Schwefelsäure tiefer gehende Reactionen zur Folge hat und unter andern auch schwefelhaltige Verbindungen lieferte.

Gegenüber Maleïnsäureanhydrid verhält sich α-Naphtol ganz anders wie β-Naphtol, indem das erstere fluorescirende Verbindungen liefert, dem letztern dagegen diese Eigenschaft nicht zukommt.

α-Naphtol mit Maleïnsäureanhydrid.

Es gelang mir nicht ohne Anwendung von Condensationsmitteln mit α-Naphtol und Maleïnsäureanhydrid fluorescirende Verbindungen darzustellen, weshalb ich in der Folge stets Chlorzink anwandte.

Auf ein Molekül Maleïnsäureanhydrid wandte ich zwei Moleküle α-Naphtol an mit einer dem angewandten Anhydrid gleichen Menge Chlorzink. Dieses Gemenge erhitzte ich im Paraffinbad während vier Stunden auf 160°, bei welcher Temperatur unter ziemlich lebhaftem Aufschäumen die Reaction eintrat. Das geschmolzene Gemisch färbte sich dunkel violett und liess Dämpfe von scharfem brenzlichem Geruch entweichen. Die erkaltete Schmelze stellte eine harte, pechartige Masse von violetter Farbe und muschligem Bruch dar, welche gepulvert und mit möglichst wenig heissem Alkohol extrahirt wurde. Nach dem Filtriren und Erkalten wurde die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich wenig eines dunkeln Harzes aus, das auf der Oberfläche des Wassers schwamm und leicht durch Abschöpfen mit Filtrirpapier entfernt werden konnte. Daneben schied sich im Wasser ein violetter, feinflockiger Niederschlag aus, der auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sich zusammenballte und abfiltrirt wurde. Das Filtrat hatte eine stark weingelbe Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak in Rosaroth mit intensiv scharlachrother Fluorescenz überging.

Den durch Wasser ausgefällten violetten, flockigen Niederschlag filtrirte ich von der gelb gefärbten Lösung ab, trocknete ihn etwas, löste ihn dann nochmals in warmem Alkohol auf und wiederholte die Fällung durch Ausgiessen in viel kaltes Wasser. Er stellte nun ein ziemlich hellviolettes Pulver dar, welches sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst und auf Zusatz von Ammoniak eine intensiv grünrothe Fluorescenz annimmt. Beim Stehen an der Luft ist die Lösung nicht beständig, sie geht ziemlich bald in violett und schliesslich in schmutziges Braun über.

Aus Wasser ausgefällt, erscheint der Niederschlag unter dem Mikroskop als aus viereckigen, tafelförmigen Kryställchen bestehend. Er wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt.

Ausser in Alkohol ist diese Verbindung auch noch in Aether, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Methylalkohol löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen fängt sie bei 105° an braun zu werden und schmilzt bei 118—120°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Aus 0.1859 g Substanz wurden 0.5346 g CO_2 und 0.0774 g H_2O erhalten, oder 0.1458 g Kohlenstoff und 0.0086 g Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{16}O_4$
C	78.43	78.26 pCt.
H	4.63	4.35 »
O	16.94	17.39 »

Eine Verbindung $C_{24}H_{16}O_4$ wird entstehen, wenn zwei Naphtolreste in den Kern von einem Molekül Maleïnsäureanhydrid eintreten unter Austritt von einem Molekül Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Maleïnsäureanhydrid.}}{C_4H_2O_3} + \underset{\text{Naphtol.}}{2\,C_{10}H_7OH} = C_{24}H_{16}O_4 + H_2O$$

Diese neue Verbindung, welche man als α-Naphtolmaleïnfluoresceïn bezeichnen kann, wird dann folgende Constitution haben:

$$\begin{array}{l} \| CH - C = (C_{10}H_7OH)_2 \\ \qquad\qquad\quad > O \\ \| CH - CO \end{array}$$

Dieser Körper ist also ein Analogon des Resorcin-Maleïnfluoresceïns und hat mit diesem auch die Eigenschaft gemein, dass die alkalische Lösung an der Luft nicht beständig ist.

Dass durch eine zweite von der eben beschriebenen verschiedene Reaction noch eine weitere Verbindung sich gebildet hatte, wurde durch die auffallende Fluorescenzerscheinung der vom Naphtolmaleïnfluoresceïn abfiltrirten Lösung höchst wahrscheinlich gemacht. Um nun aus dieser Lösung die darin enthaltene Verbindung zu isoliren, concentrirte ich sie zunächst durch Eindampfen, wobei sich noch etwas Harz ausschied. Nach dem Abfiltriren hiervon extrahirte ich aus der angesäuerten Lösung die fluorescirende Verbindung durch Ausschütteln mit Aether. Letzterer wurde dann abdestillirt. So erhielt ich ein dunkel rothgelbes Harz, das sich in Alkohol mit grüngelber Farbe auflöst und auf Zusatz von Ammoniak den schon erwähnten Farbenumschlag mit scharlachrother Fluorescenz zeigt. Aus siedendem Eisessig krystallisirt die neue Verbindung in kleinen und stark hygroskopischen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt.

Diese Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff löslich, ebenso in Salzsäure, in Wasser und in Ammoniak. Aus einer alkoholischen Lösung wird sie auf Zusatz von Wasser als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, löst sich jedoch auf Zusatz von mehr Wasser wieder auf.

Die Verbrennung der fluorescirenden Verbindung ergab nach dem Trocknen bei 105° folgende Zahlen:

	I.	II.
C	69.12	69.08 pCt.
H	4.84	4.89 »
O	26.04	26.03 »

Für eine Formel $C_{14}H_{10}N_4$ berechnen sich folgende Verhältnisse:

C	69.47 pCt.
H	4.13 »
O	26.45 »

Eine Verbindung mit dieser empirischen Zusammensetzung kann nach folgender Gleichung entstehen:

$$\underset{\text{Maleïnsäureanhydrid}}{C_4H_2O_3} + C_{10}H_7OH = C_{14}H_{10}O_4$$

und folgende Constitution haben:

$$\begin{array}{l} \|CH.CO\diagdown \\ \|CH.CO\diagup \end{array} O + C_{10}H_7OH = \begin{array}{l} \|CH.CO.C_{10}H_6OH \\ \|CH.COOH \end{array}.$$

Um nun zu ermitteln, ob wirklich zwei Hydroxylwasserstoffe in dieser Verbindung vorhanden seien, wurde ihr Bleisalz dargestellt und die Menge des darin enthaltenen Bleis bestimmt.

Das aus 0.1029 g Substanz gewonnene Bleisulfat betrug 0.0449 g = 0.0306 g Blei oder 29.73 pCt. Ein Bleisalz von der Formel $C_{28}H_{18}PbO_4$ verlangt 30.05 pCt., während eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_8PbO_4$ 46.31 pCt. Blei erfordern würde.

β-Naphtol mit Maleïnsäureanhydrid.

β-Naphtol verhält sich Maleïnsäureanhydrid und Condensationsmitteln gegenüber beim Zusammenschmelzen durchaus anders als α-Naphtol. Es war mir überhaupt nicht möglich, mit β-Naphtol und Maleïnsäureanhydrid ein fluorescirendes Product darzustellen. Jene Notiz (diese Berichte XVIII, 1598) über eine fluorescirende Verbindung mit β-Naphtol ist auf die Anwendung von Fumarsäure zu beziehen.

Bei jenem Versuche wurden zwei Moleküle β-Naphtol mit einem Molekül Fumarsäure erhitzt und dazu bei Anwendung von 5 g Säure 2 g concentrirte Schwefelsäure gegeben. Das auf 180° erwärmte Gemenge lieferte als Reactionsproduct eine rothbraune, dicke Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen, sich klar auflöste. Die stark saure Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus dieser Lösung fiel durch Aufschichten von Aether ein hellgelbes Pulver. Seine alkoholische Lösung hatte eine gelbliche Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak intensiv moosgrüne Fluorescenz zeigte. Ich unterliess die quantitative Untersuchung dieser Verbindung.

Ebenfalls nur qualitative Versuche unternahm ich mit Phenol, Parakresol, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol und Thymol in Verbindung mit Maleïnsäureanhydrid.

Die Leichtigkeit, mit der eine fluorescirende Verbindung gebildet wird, ist nicht bei allen diesen Phenolen die gleiche; im allgemeinen aber treten die, bei welchen im Benzolkern nur zwei Atome Wasserstoff substituirt sind, leichter in Reaction wie die andern.

Phenol giebt mit Maleïnsäureanhydrid eine Verbindung, welche in Alkohol gelöst eine gelbliche Farbe zeigte und auf Zusatz von Ammoniak in eine rothgelbe Fluorescenz umschlug, Kresol eine braungrüne. Hydrochinon und Pyrogallol liessen sich bei den verschiedensten Versuchsbedingungen mit Maleïnsäureanhydrid nicht in fluorescirende Verbindungen überführen. Das Orcinmaleïnfluoresceïn gab in ammoniakalischer Lösung eine gelb — bis rothgrüne und die Thymolverbindung eine schwach gelbgrüne Fluorescenz.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Lunge.

552. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. October.)

Die bisherigen Mittheilungen über Chinoxaline[1]) haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich diese Basen aus aromatischen Orthodiaminen und Aldehyden, Säuren und Ketonen, welche die Gruppe —CO—CO— enthalten, bilden.

Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Monochloressigester auf *m-p*-Toluylendiamin geht nun hervor, dass auch die Gruppe —CH_2Cl—CO— unter Chinoxalinbildung auf Orthodiamine einwirken kann. Während aber bei der Bildung der Chinoxaline aus α-Dicarbonylverbindungen stets ein Molekül der letzteren auf ein Molekül Orthodiamin zur Einwirkung kommt, können hier, je nach den Mengenverhältnissen von Toluylendiamin und Chloressigester ein oder zwei Moleküle des Esters mit einem Moleküle Diamin unter Ringschliessung zusammentreten.

[1]) Diese Berichte XVI, 1531; XVII, 318; XVIII, 1228.

Lässt man 2 Moleküle Chloressigester auf 3 Moleküle *m*-*p*-Toluylendiamin einwirken, so entsteht nach der Gleichung:

$$3\,C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\begin{matrix}CH_2Cl\\ \vert\\ COOC_2H_5\end{matrix} = 2\,C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH-CO\\ \qquad\quad\vert\\ \diagdown NH-CH_2\end{matrix}$$

$$+\,C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH_3Cl\\ \\ \diagdown NH_3Cl\end{matrix} + 2\,C_2H_6O$$

ein Körper, der als Dihydrooxytoluchinoxalin (oder dessen Pseudoderivat) bezeichnet werden muss.

Erwärmt man dagegen gleiche Moleküle der beiden Substanzen zusammen, so verläuft die Reaction in folgendem Sinne:

$$2\,C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\begin{matrix}CH_2Cl\\ \vert\\ COOC_2H_5\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}\diagup N\begin{matrix}\diagup CH_2COOC_2H_5\\ -CO\end{matrix}\\ \qquad\qquad\vert\\ \diagdown NH-CH_2\end{matrix}$$

$$+\,C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH_3Cl\\ \\ \diagdown NH_3Cl\end{matrix}.$$

Der entstehende Körper ist wahrscheinlich als Substitutionsproduct des Dihydropseudooxytoluchinoxalins zu betrachten. Die Beweise für diese Ansicht sollen nach Anführung des experimentellen Materiales erbracht werden.

Dihydrooxytoluchinoxalin,

$$C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH-CH_2\\ \qquad\quad\vert\\ \diagdown NH-CO\end{matrix} \quad\text{oder}\quad C_7H_6\begin{matrix}\diagup NH-CH_2\\ \qquad\quad\vert\\ \diagdown N=COH\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man 2 Moleküle Chloressigäther mit 3 Molekülen Toluylendiamin in einem kleinen Kölbchen mit Steigerohr mehrere Tage lang auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit ist eine braune, dickflüssige Masse entstanden, aus der sich das Chinoxalinderivat leicht vermittelst seines schwer löslichen Natronsalzes isoliren lässt. Versetzt man das Reactionsproduct mit Alkohol und Natronlauge, so entsteht alsbald ein breiiger Niederschlag. Derselbe wird zur Entfernung von Toluylendiamin auf dem Filter mit Alkohol und Aether ausgewaschen und einige Male aus Natronlauge umkrystallisirt. Man erhält so das in farblosen oder schwach gelben Blättchen krystallisirende Natronsalz des Dihydrooxytoluchinoxalins in reinem Zustande.

Zur Isolirung der freien Verbindung wird die heisse, wässerige Lösung dieses Salzes mit Essigsäure möglicht genau neutralisirt und durch einige Tropfen Sodalösung die etwa im Ueberschuss zugesetzte Säure weggenommen. Beim Erkalten der Flüssigkeit macht sich zu-

nächst eine milchige Trübung bemerkbar, bald aber beginnt die Abscheidung der neuen Verbindung in ziemlich grossen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.66	66.33	65.8	pCt.
H	6.17	6.59	6.39	»

Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Alkalien und Säuren nehmen sie leicht auf; die Lösung in Säuren wird beim Erwärmen sowie beim Stehen an der Luft roth.

In wasserfreier Atmosphäre ist das Dihydrooxytoluchinolin beständig, an feuchter Luft verwandelt es sich rasch in eine klebrige Masse, die wieder fest wird, wenn sie unter den Exsiccator kommt.

Diese leichte Veränderlichkeit des Körpers an der Luft, sowie seine leichte Oxydirbarkeit, von der nachher die Rede sein soll, bewirken ein starkes Schwanken des Schmelzpunktes. Das Präparat, welches zur Analyse II diente, hatte den Schmp. 124°.

Das Kalisalz der Dihydroverbindung ist leicht löslich in Wasser und Kalilauge; sehr charakteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende Natronsalz, welches aus seinen wässerigen Lösungen fast vollständig durch Natronlauge ausgefällt wird.

Die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Salzes ergab Zahlen, welche für die Formel

$$C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} NH - CH_2 \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ N = CONa \end{array}\right. + H_2O$$

stimmen:

	Berechnet	Gefunden	
Na	11.33	11.20	pCt.
H_2O	8.91	9.43	» [1])

Ein anderes Präparat, welches durch Ausfällen einer wässerigen Lösung mit Natronlauge, Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen über Schwefelsäure gewonnen worden war, verlor bei 100° annähernd die für 2 Mol. Krystallwasser sich berechnende Wassermenge. Eine Natriumbestimmung der getrockneten Verbindung ergab 13.21 pCt. Natrium, während die Theorie 12.5 pCt. verlangt.

Bemerkenswerth ist die leichte Oxydirbarkeit der Substanz in alkalischer Lösung; schon der Sauerstoff der Luft bewirkt nämlich Uebergang in das Oxytoluchinoxalin. Leitet man in eine erwärmte Lösung des Natronsalzes kohlensäurehaltige Luft, so fällt nach einiger

---

[1]) Bei 100° getrocknet.

Zeit ein Körper aus, der über 200° schmilzt und die Fähigkeit, das charakteristische, in Natronlauge schwerlösliche Natronsalz zu bilden, vollständig verloren hat. Durch Sublimation lässt sich derselbe leicht reinigen und durch Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem Oxytoluchinoxalin identificiren.

Die neutralen Lösungen des dihydrirten Körpers sind nicht so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, dagegen wird hier die Oxydation durch Silbernitrat und andere schwache Oxydationsmittel leicht bewerkstelligt.

Auch beim Erhitzen an der Luft erhält man ein Sublimat, welches aus reinem Oxytoluchinoxalin besteht, während eine kohlige Masse im Rückstande bleibt.

Aus der Entstehung der Verbindung und aus ihrer nahen Beziehung zum Oxytoluchinoxalin lassen sich die beiden nachstehenden Formeln als wahrscheinlichste Ausdrücke für die Constitution folgern:

$$C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} NH - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ NH - CO \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_7H_6\left\langle\begin{array}{l} NH - CH_2 \\ \quad\;\; | \\ N = COH \end{array}\right. .$$

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln, welche die Lactim- und Lactamform vorstellen, konnte bisher nicht getroffen werden.

Interessant ist ein Vergleich des Körpers mit dem Dihydrocarbostyril von der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ NH - CO \end{array}\right. ;$$

er zeigt uns, dass die Gruppe $NH - CH_2$ in diesem Falle weit weniger beständig wie die Gruppe $- CH_2 - CH_2 -$ ist; es scheint, dass die beiden Gruppen sich in geschlossenen, sechsgliedrigen Ringen oft in ähnlicher Weise von einander unterscheiden.

Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$.

Erwärmt man Toluylendiamin und Chloressigester im Verhältniss der Molekulargewichte mehrere Tage lang auf dem Wasserbade, so erhält man als Reactionsproduct eine feste, von einer schwarzen Flüssigkeit durchsetzte Masse. Zur Isolirung der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ wäscht man das Rohproduct öfter mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt dann aus heissem Alkohol um. Man erhält so farblose, glänzende Blättchen, welche bei 147° schmelzen. In Wasser sind dieselben schwerlöslich, in Alkohol ziemlich leichtlöslich und in Aether kaum löslich.

Von concentrirten Mineralsäuren und von starker Essigsäure wird der Körper leicht aufgenommen, die Lösungen färben sich beim längeren Stehen roth.

Alkalien lösen ihn nur beim Erwärmen auf, ein Zeichen dafür, dass eine Aethoxylgruppe vorhanden ist.

Durch Wärme wird die Substanz sehr leicht verändert, schon beim längeren Erhitzen auf 60° sintert sie zu einer gelbgefärbten, nicht mehr krystallinischen Masse zusammen.

Silbernitrat wirkt sofort oxydirend auf den Körper ein, auch durch salpetrige Säure entsteht anscheinend ein Oxydationsproduct vom Schmelzpunkt 247—248°.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_3$		Gefunden
C	62.92	62.51 pCt.
H	6.45	6.74 »
N	11.29	11.53 »

In der Kälte wird die Substanz, wie schon angegeben, durch Alkalien nicht gelöst, in der Wärme dagegen tritt Verseifung ein unter Bildung einer in weissen Nädelchen krystallisirenden Säure, welche schwerlöslich in Wasser ist. Diese Säure wird, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft rasch verändert, indem sie in eine grüngefärbte Substanz von sauren Eigenschaften und intensiv bitterem Geschmack übergeht (die weisse Verbindung ist nahezu geschmacklos). Offenbar findet hierbei Oxydation durch den Sauerstoff der Luft statt. Der Vorgang erinnert an den Uebergang des eben beschriebenen Dihydrooxytoluchinoxalins in Oxytoluchinoxalin bei Gegenwart von Luft und lässt auf das Vorhandensein der leicht oxydirbaren Gruppe

$$---NH---CH_2---$$

in der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ und ihrem Verseifungsproducte schliessen.

Constitution der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$.

Die Verbindung entsteht, wie schon oben angegeben wurde, durch Vereinigung von einem Molekül Toluylendiamin mit 2 Molekülen Chloressigester unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure und einem Molekül Alkohol.

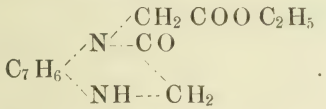
Dieselbe konnte bisher nicht aus dem Dihydrooxytoluchinoxalin durch Einwirkung von Chloressigester erhalten werden.

Hieraus lässt sich schliessen, dass das Dihydrooxytoluchinoxalin nicht als Zwischenproduct bei der Bildung der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ auftritt, dass also der Austritt des einen Moleküls Alkohol nicht nach dem Eintritt des ersten Essigsäurerestes, sondern erst nach dem Eintritt der beiden Reste $---CH_2---COOC_2H_5$ in das Diamidotoluol vor sich geht.

Bei dem Eintritt dieser beiden Gruppen in das Toluylendiamin bildet sich nun, wie das von Zimmermann[1]) untersuchte Verhalten der *m*- und *p*-Diamine wahrscheinlich macht, zunächst die Verbindung

$$C_7H_6 < \begin{matrix} NH\,CH_2\,COO\,C_2H_5 \\ NH\,CH_2\,COO\,C_2H_5 \end{matrix}.$$

Der Austritt des einen Moleküls Alkohol aus diesem Körper erfolgt jedenfalls unter Inanspruchnahme einer Aethoxylgruppe und des Wasserstoffs einer Imidogruppe, so dass der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ die folgende Constitution zukäme:



Sie wäre demnach als Derivat des Dihydropseudooxytoluchinoxalins aufzufassen; mit dieser Auffassung steht die leichte Oxydirbarkeit des Körpers, sowie der aus ihm entstehenden Säure in vollem Einklange.

Selbstverständlich bedürfen die angeführten Formeln aber noch eines weiteren Beweises, welcher wohl durch den weiteren Abbau der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ zu erbringen wäre.

[1]) Zimmermann, diese Berichte XV, 518.

Nächste Sitzung: Montag, 9. November 1885, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 9. November 1885.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

G. Benz, Wilh. Schad, } Stuttgart;
Adalbert Linzer, Budapest;
J. Robert Moechel, Philadelphia, Pa.;
J. Block, Göttingen;
Dr. O. Weyl, Mannheim;
Emil Pollak, Neustadt a. d. Hardt;
Aemilius Wunderlich, Würzburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Jn. Ratnaselacharia, B. A., Principal Mahboot College, Secunderabad, Deccan [India] (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Julius Wertheimer, Esq., B. A. (Lond). Oxford Terrace, St. Helens [Lancashire] (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Dr. John J. Wing, Cambridge, Mass., U. S. A., 39 Brottle St. (durch H. B. Hill und C. L. Jackson);

Alexander S. Astafieff, Teikowo [Gouv. Wladimir] (durch S. Lipkowski und L. Margulies);

Franz Muhlert, Rothestr. 2, W. Bradley, Obere Rarspüle 16D, } Göttingen (durch V. Meyer u. L. Gattermann);

Helen C. D. Abbott, Philadelphia, Pa. 1509 Lorust St. (durch Ferd. Tiemann und S. P. Sadtler);

Paul Engländer,
Paul Juillard,
Gustaf Bernhardt,
Eugen Kling,
Louis Duparc,
} Genf, Ecole de Chimie (durch F. Pfaff und S. Levy);

Prof. James M. Crafts, Paris, 175 avenue de Trocadero (durch W. Gibbs und C. L. Jackson);

K. H. M. van der Zande, Mare 78, Leiden (durch C. Hensgen und P. van Romburgh;

Friedrich Lau,
Wilh. Deike,
Friedr. Kobbe,
Bernhard Schultz,
} Rostock, Univers.-Labor. (durch O. Jacobsen und R. Hoffmann);

cand. chem. Martin Irmisch, Annenstr. 20, Berlin S. (durch O. Liebreich und B. Fischer);

Köhler, Assistent bei Dr. C. Bischoff, Berlin (durch C. Virchow und C. Bischoff);

cand. chem. Friedrich Mayer, Charlottenburg, Schlüterstrasse 1a,
cand. chem. Wense, Charlottenburg, Wallstrasse 13,
cand. chem. Otto Salomon, Berlin, Potsdamerstrasse 27a,
cand. chem. Eugen Alfred Oppelt, Charlottenburg, Berlinerstrasse 87d,
} (durch C. Liebermann und S. Kleemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia. 1885. No. 3. Milano.

1816. Bertoni, Giacomo. Contributo allo studio dell' eterificazione per doppia decomposizione. — Fatti sull' eterificazione per doppia decomposizione.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

553. Edv. Hjelt: Ueber Orthoxylenylchlorid.

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Versuchen beschäftigt, welche die Darstellung des noch unbekannten Orthophtalaldehyds bezwecken, habe ich auch Chlor auf Orthoxylol in der Wärme einwirken lassen, um so möglicherweise zu dem symmetrischen Xylenylchlorid zu gelangen. Wenn trockenes Chlorgas in anfangs bei 140°, später bei 160—170° erwärmtes Orthoxylol geleitet wird bis die Gewichtszunahme vier Atomen Chlor entspricht, so erhält man (nach dem Erkalten) eine Krystallmasse, welche von einem Oele durchtränkt ist. Wird die Masse trocken destillirt, so findet eine geringe Zersetzung und Verkohlung unter Salzsäureentwicklung statt, das meiste destillirt aber zwischen 290—280° unzersetzt über. Das Destillat enthält zwei Körper; der eine ist flüssig, der andere fest und scheidet sich krystallinisch ab. Von dem Oele durch Filtriren und Abpressen befreit und aus Aether umkrystallisirt, erhält man festes Chlorid in grossen (bis 1 cm langen) farblosen Krystallen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.267 g gaben 0.6251 g AgCl.

0.3 g gaben 0.703 g AgCl.

0.3 g gaben 0.4355 g CO_2 und 0.074 g H_2O.

Ber. für $C_8H_6Cl_4$		Gefunden		
C	39.35	—	—	39.56 pCt.
H	2.46	—	—	2.74 »
Cl	58.19	57.91	57.93	— »

Dieses Tetrachlorid schmilzt bei 89° und siedet unzersetzt bei 273—274°. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Herr Prof. Wiik hat die Güte gehabt, die wohl ausgebildeten Krystalle zu messen und berichtet hierüber folgendes:

»Das Krystallsystem ist triklinisch, sich jedoch an das monoklinische nahe anschliessend.

$a : b : c = 0.9718 : 1 : 0.7410$

$\alpha = 54^0\ 38'$; $\beta = 54^0\ 20'$; $\gamma = 58^0\ 24'$

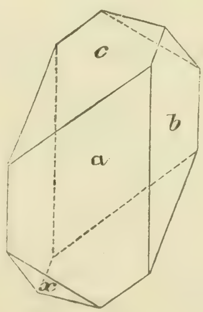
$a : b = 100 : 010 = 73^0\ 38'$

$a : c = 100 : 001 = 66^0\ 15'$

$\bar{b} : c = 0\bar{1}0 : 001 = 66^0\ 45'$

$x : c = \bar{1}11 : 001 = 48^0\ 55'$

$x : a = \bar{1}11 : 100 = 85^0\ 41'$«



Dieses Chlorid könnte nun entweder symmetrisch oder unsymmetrisch constituirt sein. Beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser war entweder Phtalaldehyd oder Phtalid zu erwarten.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHCl_2\\ \\ CHCl_2\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:O\\ \\ CH:O\end{matrix}\right. + 4HCl$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\ \\ CCl_3\end{matrix}\right. + 3H_2O = 4HCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\ \\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

Erhitzt man das Chlorid mit Wasser in geschlossenen Röhren bei 200—210°, so entsteht reichlich Phtalid. Ich bin nichtsdestoweniger geneigt, das Chlorid als die symmetrische Verbindung anzusehen und zwar aus folgendem Grunde. Es entsteht nämlich, besonders wenn man bei 160—180° erhitzt, neben Phtalid ein Oel, welches Aldehydeigenschaften zeigt! Das Oel habe ich erhalten, obgleich ein mehrfach umkrystallisirtes und aus einzelnen wohl ausgebildeten Krystallindividuen bestehendes Product angewendet wurde. Es kann also seine Entstehung nicht einer Verunreinigung des Chlorids, sondern nur diesem selbst verdanken. Es entsteht ein Gemisch von Oel und Phtalid, und wie aus vielen Versuchen hervorgeht, bildet sich Phtalid desto mehr, je stärker und länger erhitzt wird und in demselben Maasse verringert sich die Oelmenge. Ganz genaue quantitative Versuche in dieser Hinsicht zu machen, war ich nicht im Stande.

Bei längerem Erhitzen auf 210° war kein Aldehyd oder nur geringe Spuren in dem Reactionsproducte nachzuweisen. Diese Erscheinungen rechtfertigen den Schluss, dass der Aldehyd das primäre, Phtalid der secundär entstandene Körper ist.

Leser, welcher in A. v. Baeyer's Laboratorium mit einer näheren Untersuchung des Phtalalkohols beschäftigt war, fand, dass aus diesem Alkohol durch Oxydation ein Oel entstand, in welchem er den Phtalaldehyd vermuthete. Aut Vorschlag von Hrn. Prof. A. Baeyer nahm ich die von Hrn. Leser niedergelegte Untersuchung gelegentlich in München wieder auf.

Ich erhielt durch Oxydation des Phtalalkohols durch Chromsäuregemisch ein Gemenge von Phtalid (Hauptproduct) und ein aldehydartiges Oel. Dieses Oel ist nun identisch mit dem aus dem Chloride erhaltenen.

Der Aldehyd muss also als der mit Phtalid isomere *o*-Phtalaldehyd, und das Chlorid als symmetrisches Xylenylchlorid angesehen werden. Ich werde später über den Aldehyd berichten, und speciell

über eine eigenthümliche Reaction, welche ermöglicht auch die geringsten Spuren von dieser Verbindung nachzuweisen.

Auch mit concentrirter Schwefelsäure reagirt das Chlorid, wenn ein Gemisch der beiden Körper auf 60° erhitzt wird und es entsteht Aldehyd. Die Umsetzung geht jedoch nicht leicht und glatt wie beim Benzalchlorid.

Das von den Tetrachloridkrystallen getrennte Oel zeigte einen Chlorgehalt (52.17 pCt.), welcher zwischen denen des Trichlorids und Tetrachlorids liegt (50.8 resp. 58.2 pCt.). Durch fractionirte Destillation sind die Verbindungen nicht vollständig zu trennen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, October 1885.

---

554. A. G. Ekstrand: Zur Constitution einiger Naphtalin-Derivate.

(Eingegangen am 5. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im Fortgange meiner Untersuchungen über die Naphtoësäuren habe ich einige für die Ortbestimmung einleuchtende Verhältnisse wahrgenommen, die hier kurz Erwähnung finden mögen.

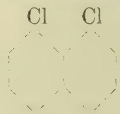
Wie ich früher[1]) gefunden, giebt die Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 215° beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 ein Dinitronaphtalin, dessen Schmp. bei 169° liegt. Die Bildung des Dinitronaphtalins habe ich (l. c.) mir in diesem Falle so vorgestellt, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carboxylgruppe getreten ist. Wenn dem so ist, und es scheint mir nicht anders möglich, kann man von der Constitution des Dinitronaphtalins auf die der Nitronaphtoësäure schliessen und umgekehrt. Das betreffende Dinitronaphtalin ist, nach dem Schmelzpunkte zu urtheilen, identisch mit dem sogenannten β-Dinitronaphtalin, dessen Constitution noch nicht endgültig festgestellt zu sein scheint, indem nach Beilstein und Kurbatow[2]) die beiden Nitrogruppen darin in demselben Benzolring stehen sollen. Bei den Oxydationsversuchen mit verdünnter Salpetersäure erhielten nämlich die genannten Autoren aus dem β-Dinitronaphtalin eine Dinitrophtalsäure als Hauptproduct, aber daneben auch Mononitrophtalsäure, Dinitrobenzoësäure (1 . 3 . 5) und

[1]) Diese Berichte XVIII, 76.

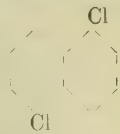
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 224.

Pikrinsäure. Aus diesem Verhalten lässt sich doch kein bündiger Schluss ziehen betreffs der Stellung der Nitrogruppen im β-Dinitronaphtalin; denn aus der gleichzeitigen Bildung der Mono- und Dinitrophtalsäure sowie der Pikrinsäure geht unzweideutig hervor, dass eine directe Nitrirung durch die Salpetersäure stattgefunden hat.

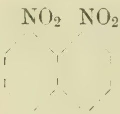
Eine andere Ansicht über die Constitution des β-Dinitronaphtalins ist schon längst von Atterberg[1]) ausgesprochen, der durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das β-Dinitronaphtalin theils δ-Trichlornaphtalin, theils ζ-Dichlornaphtalin erhalten hat. Nun hat sowohl das δ-Trichlornaphtalin wie das ζ-Dichlornaphtalin alle Chloratome in α-Stellungen und zwar das ζ-Dichlornaphtalin ein Chloratom in jedem Benzolring. Für das ζ-Dichlornaphtalin hat man die Wahl daher nur zwischen den beiden Formeln



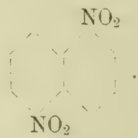
und



und in Folge dessen für das β-Dinitronaphtalin zwischen

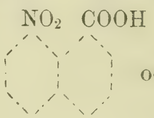


und

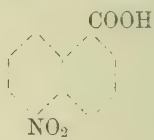


.

Nach diesem Verhalten zu schliessen, muss demnach auch der Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 215° eine der Formeln



oder



zukommen.

Der Umstand, dass bei der Reduction der Nitrosäure sich ausnehmend leicht ein Anhydrid bildet, das von mir Amido-α-naphtoid genannt worden ist und das durch die Formel $C_{10}H_6\left\langle{NH \atop CO}\right.$ am einfachsten ausgedrückt werden kann, spricht sehr zu Gunsten der ersteren von den obigen Formeln. Eine Anhydridbildung zwischen zwei in benachbarten α-Stellungen stehenden Gruppen scheint nämlich, nach der jetzigen Auffassung der Naphtalinformel, wohl möglich. Dagegen bietet die andere Formel keinen Grund für eine solche im Moleküle stattfindende Anhydridbildung.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1732, 1734.

Durch dieses Verhalten gewinnt die von Atterberg vertretene Ansicht über die Constitution des β-Dinitronaphtalins und des ζ-Dichlornaphtalins viel an Stärke.

Früher (l. c.) habe ich auch versucht, die Nitrosäure durch Kaliumpermanganat zu oxydiren, was insofern kein günstiges Resultat gegeben, als kein einheitliches Product erhalten wurde, sondern mehrere, worunter auch eine Oxyphtalsäure, deren Bildung ich damals als eine Stütze für die Ansicht erachtet habe, dass die Carboxyl- und Nitrogruppen in demselben Benzolring stehen. Vielleicht lässt sich jedoch die Entstehung der Oxyphtalsäure besser in der Weise erklären, dass ein Ueberschuss an Natronlauge in schon gebildeter Nitrophtalsäure den Austausch der Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe veranlasst hat. In diesem Falle würde die Oxyphtalsäurebildung gerade für die Stellung der Nitro- und Carboxylgruppen in verschiedenen Benzolkernen sprechen.

Es mag bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt bleiben, dass nach Ladenburg[1]) das aus dem β-Dinitronaphtalin erhaltene Diamin sich dem Benzaldehyd gegenüber als ein Orthodiamin verhält, wesshalb auch Ladenburg es als ein $\alpha\beta$-Diamin ansieht. Wahrscheinlich wird sich jedoch ein (α_1-α_1)-Diamin in derselben Weise, d. h. wie ein Orthoderivat verhalten, weil auch hier die beiden Substituenten sehr nahe bei einander stehen.

Die Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 239° ist von Graeff[2]) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sowie mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.12 oxydirt worden, und hat er dabei eine Mononitrophtalsäure vom Schmp. 212° erhalten, in welcher die beiden Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1 . 2 . 3 einnehmen. Um womöglich die Carboxylgruppe in der Nitronaphtoësäure durch eine Nitrogruppe zu substituiren, habe ich die Säure längere Zeit mit einem Ueberschusse von Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde nun mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von Krystallnadeln herausfiel. Beim Digeriren mit Sodalösung blieb ein Theil des Niederschlages ungelöst zurück und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 211—212°. Es war also das α-Dinitronaphtalin, das nach Beilstein und Kurbatow[3]) bei 211°, nach Aguiar[4]) bei 216° schmelzen soll, und dessen Constitution man durch die Formel

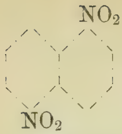
---

[1]) Diese Berichte XI, 1650.

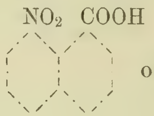
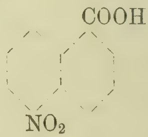
[2]) Diese Berichte XV, 1127.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 202, 219.

[4]) Diese Berichte V, 372.

 auszudrücken gewohnt ist. Dem gegenüber sind Beilstein und Kurbatow (l. c.), nach denen zwar die beiden Nitrogruppen in verschiedenen Benzolkernen stehen müssen, geneigt, die Möglichkeit einzuräumen, dass die eine Nitrogruppe in β-Stellung eingetreten ist, was doch hinfällig erscheint, nachdem Atterberg[1]) aus dem α-Dinitronaphtalin das γ-Dichlornaphtalin erhalten hat, worin nach Cleve[2]) die beiden Chloratome unzweifelhaft α-Stellungen einnehmen.

Die hier in Rede stehende Nitro-α-naphtoësäure hat daher auch ihre Substituenten in α-Stellungen und muss somit entweder

 oder 

sein. Die erste Formel besitzt, wie oben gezeigt wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach die Nitrosäure vom Schmp. 215°, also bleibt für die vom Schmp. 239° nur die letztere übrig, was wiederum die alten Formeln des α-Dinitronaphtalins und des γ-Dichlornaphtalins bestätigt.

Die beiden von mir dargestellten Mononitro-α-naphtoësäuren haben also ihre Nitrogruppen in α-Stellungen und ihre beiden Substituenten in verschiedenen Benzolkernen. Die Säure vom Schmp. 215° wird weit leichter als die Säure vom Schmp. 239° durch Salpetersäure in ein Dinitronaphtalin übergeführt, was natürlich auf die gegenseitige Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe zurückzuführen ist.

Die Monochlor-α-naphtoësäure vom Schmp. 245° erhält man leicht, wie früher[3]) angegeben, durch Einleiten von Chlorgas in eine mit etwas Jod versetzte Eisessiglösung der α-Naphtoësäure. Bei Behandlung der aus der Nitrosäure vom Schmp. 239° erhaltenen Amidosäure mit Kupferchlorür nach der Methode von Sandmeyer[4]) wurde eine Chlornaphtoësäure erhalten, die in weissen Nadeln vom Schmp. 244° sublimirte und daher mit der eben genannten identisch war. Das Chloratom nimmt also in dieser Säure dieselbe Stelle ein wie die Nitrogruppe in der betreffenden Nitrosäure, und sie ist mit demselben Rechte wie diese ein (α_1-α_2)-Derivat.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1188.
[2]) Diese Berichte IX, 1734.
[3]) Diese Berichte XVII, 1604.
[4]) Diese Berichte XVII, 1633, 2650.

Die vorstehende Monochlor-α-naphtoësäure wurde in rauchender Salpetersäure gelöst, und aus dieser Lösung schieden sich allmählich prismatische Nadeln aus, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 224—225° schmolzen. Beim Schmelzen trat Zersetzung ein.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_5Cl.NO_2COOH$
C	52.3	—	52.5 pCt.
H	2.8	—	2.4 »
N	—	6.0	5.6 »

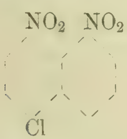
Der Aethyläther dieser Säure krystallisirte aus Alkohol in harten, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 121°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5ClNO_2COOC_2H_5$
C	55.4	55.8 pCt.
H	3.9	3.6 »

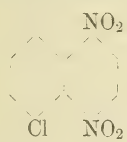
Neben der Monochlor-mononitro-α-naphtoësäure bildete sich bei einem Versuche, wo etwas stärker erhitzt wurde, auch ein indifferenter Körper, der aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirte, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 175° schmolzen. Die Zusammensetzung entsprach der eines Chlordinitronaphtalins.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$
N	11.0	11.1 pCt.

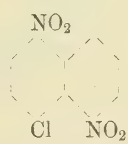
Das s. g. β-Dinitrochlornaphtalin schmilzt nach Atterberg[1]) bei 180°, und trotz des etwas niedrigeren Schmelzpunktes scheint das meinige damit identisch zu sein. Aus diesem β-Dinitrochlornaphtalin hat nun Atterberg[2]) das δ-Trichlornaphtalin erhalten, dessen Chloratome sämmtlich α-Stellungen einnehmen. Dementsprechend muss also das β-Dinitrochlornaphtalin entweder



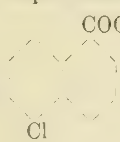
oder



oder



sein. Die letzte Formel kommt jedoch hier nicht in Betracht, weil das Ausgangsmaterial, die Chlor-α-naphtoësäure, mit grösster Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung

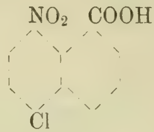


hat. Die Monochlor-

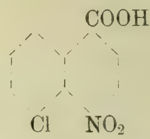
[1]) Diese Berichte IX, 928.

[2]) Diese Berichte IX, 1733, 1735.

mononitro-α-naphtoësäure muss also nach einer der Formeln



oder



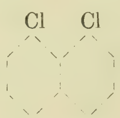
zusammengesetzt sein. Um zwischen diesen zu entscheiden, habe ich die Säure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung reducirt, wobei eine Amidosäure erhalten wurde, die schon beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in ein indifferentes Anhydrid überging. Diese Verbindung krystallisirte aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 270.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl\langle{NH \atop CO}$
Cl	17.2	17.4 pCt.

Diese leichte Anhydridbildung scheint mir die gestellte Frage in der Weise zu beantworten, dass die Amido- und Carboxylgruppe in benachbarten α-Stellungen stehen, was zur Annahme der ersten der obigen Formeln führen muss.

Die hier stattfindende Anhydridbildung ähnelt völlig der oben bei der Nitronaphtoësäure vom Schmp. 215° geschilderten, und, weil die drei α-Stellungen der Chlornitronaphtoësäure, unabhängig von dem ζ-Dichlornaphtalin, nur mit Beihülfe des δ-Trichlornaphtalins nachgewiesen sind, finde ich in diesem Verhalten eine Bestätigung der oben behaupteten Constitution dieser Nitrosäure.

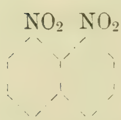
Fasst man nun alles zusammen, so kann man wohl mit Recht sagen, dass die bis jetzt bekannten Thatsachen am besten durch folgende Structurformeln ihre Erklärung finden:



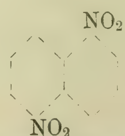
ζ-Dichlornaphtalin,
Schmp. 83°,



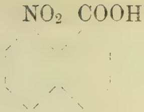
γ-Dichlornaphtalin,
Schmp. 107°,



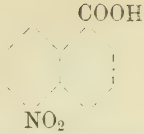
β-Dinitronaphtalin,
Schmp. 170°,



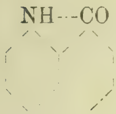
α-Dinitronaphtalin,
Schmp. 212°,



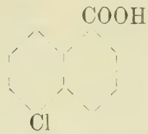
Nitro-α-naphtoësäure,
Schmp. 215°,



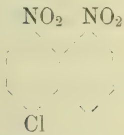
Nitro-α-naphtoësäure,
Schmp. 239°,



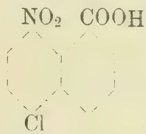
Amido-α-naphtoid,
Schmp. 180—181°,



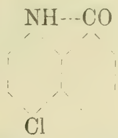
Chlor-α-naphtoësäure,
Schmp. 245°,



β-Dinitrochlornaphtalin,
Schmp. 175° (180°),



Chlornitro-α-naphtoësäure,
Schmp. 224—225°,



Chloramido-α-naphtoid.
Schmp. 270°.

Wie man sieht, bringen die alten Namen der Naphtalinderivate zuweilen den Nachtheil mit sich, dass Verbindungen, die dieselbe Constitution haben, verschieden bezeichnet werden, wie z. B. das ζ-Dichlornaphtalin und das β-Dinitronaphtalin.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1885.

555. Emil Berglund: Ueber den Bromgehalt des Meerwassers.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die älteren Angaben über den Bromgehalt des Meerwassers gehen, wie bekannt, sehr auseinander und zwar nicht allein, wenn man nach dem absoluten Gehalte (z. B. pro Liter Wasser) rechnet, sondern gerade, wenn man den Gehalt an Bromsalzen mit dem der übrigen Salze vergleicht. Aber bedeutende Schwankungen in letztgenannter Hinsicht sind nicht a priori anzunehmen, weil es ja bekannt ist, dass die Salze des Meerwassers überhaupt in ziemlich festen Proportionen vorkommen, und es dürfte daher der Grund der grossen Verschiedenheit in den Angaben über den Bromgehalt eher in der bekannten Unvollkommenheit der älteren Bestimmungsmethoden als in der Natur der Sache zu suchen sein. Nachdem ich eine neue und sehr scharfe Methode, um Brom neben Chlor zu bestimmen, ersonnen hatte[1]), hielt ich es darum nicht für überflüssig, die älteren Bestimmungen einer Revision zu unterwerfen. Ich theile hierbei einige Resultate meiner Untersuchung mit; die vielen Einzelheiten kann ich erst nach Beendigung einer Reihe von Bestimmungen hinsichtlich möglicher Schwankungen im Bromgehalt (was erst im nächsten Jahre geschehen kann) veröffentlichen.

In erster Linie führe ich einige älteren Angaben über den Bromgehalt an. Um die verschiedenen Bestimmungen vergleichbar zu machen, habe ich die Analysen umgerechnet, und geben die folgenden Zahlen somit an, wie viele Milligramme Brom in jedem Fall auf 100 g Chlor kommen.

	Milligr. Brom auf 100 g Chlor	Chlorgehalt (in g) pro Liter Wasser
Atlantischer Ocean und Nordsee		
C. Schmidt	245	19.40
v. Bibra	1863	20.84
»	1631	19.05
Hunter[2])	2141	19.34
Schweitzer	131	19.51
Figuier	597	17.76
Thorpe	327	18.74
Mittelmeer und Adriatisches Meer		
Usiglio	2107	20.49
Vierthaler	1749	21.99

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Jahrg. 24; s. a. diese Berichte XVIII, Ref. 297.

[2]) Medium von 13 Analysen.

	Milligr. Brom auf 100 g Chlor	Chlorgehalt (in g) pro Liter Wasser
Südsee		
v. Bibra	1646	18.95
C. Schmidt	238	17.79
Oceanwasser (vermischtes)		
Dittmar	340 [1])	19.50

Bromgehalt des Meerwassers nach meinen Untersuchungen.

	Milligr. Brom auf 100 g Chlor	Chlorgehalt (in g) pro Liter Wasser
Nordsee		
N. Br. 55° O. L. 1° 15′	330	18.97
N. Br. 56° 10′ O. L. 3° 30′	336	18.97
N. Br. 54° 24′ O. L. 4° 10′	344	19.15
Daselbst aus 53 m Tiefe	344	19.18
Atlantischer Ocean		
N. Br. 43° 4′ W. L. 9° 43′	337	19.96
N. Br. 47° 8′ W. L. 16° 55′	341	19.75
N. Br. 46° 10′ W. L. 35° 35′	341	19.75
N. Br. 34° 52′ W. L. 59° 57′	340	20.21
Golf von Mexico		
N. Br. 26° 4′ W. L. 88° 51′	341	19.96
Mittelmeer		
N. Br. 39° 35′ O. L. 14° 8′	343	20.67
Adriatisches Meer		
N. Br. 43° 58′ O. L. 13° 39′	341	21.17
Kattegat		
bei Nidingen	337	12.74
Ostsee		
25 km östlich von Moen	316	5.38
Mündung v. Gotaelf bei		
Gothenburg aus 8 m Tiefe	344	14.87

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass die älteren Bestimmungen im Allgemeinen viel zu hoch ausgefallen sind und dass der relative Bromgehalt des Meerwassers, wie es zu erwarten war, überall ungefähr derselbe ist. Meinen Bestimmungen am nächsten stehen die

[1]) Mittel von 3 Analysen, Minimum 339.4, Maximum 341.4.

von Dittmar im vorigen Jahre publicirten (Report of the voyage of Challenger). Diese sind, wie es scheint, mit der äussersten Sorgfalt nach Fehling's Modification der älteren Methode ausgeführt.

Wie oben angedeutet, werden meine Untersuchungen fortgesetzt.

Gothenburg, im October 1885.

556. G. Neumann: Ueber einige Doppelsalze des Eisenchlorids mit anderen Metallchloriden.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Doppelsalze, deren Bestandtheile in Wasser löslich sind, werden gewöhnlich so dargestellt, dass man die Lösung des einen Salzes mit der Lösung des anderen mischt und das Doppelsalz entweder durch freiwillige Verdunstung oder durch Abkühlung der Lösung auskrystallisiren lässt. Im allgemeinen führt diese Methode schnell zu guten Resultaten, bisweilen aber ist diese Darstellungsweise sehr zeitraubend. Diese Erfahrung habe ich besonders bei den schon früher dargestellten Doppelsalzen des Eisenchlorids mit den Chloriden anderer Metalle gemacht. Doch ist es mir gelungen dieselben und analoge Verbindungen mit Hilfe einfacher Operationen bei schnellem Erfolge darzustellen.

Fritsche[1]) stellte 1839 Doppelverbindungen genannter Art dar und zwar das Eisenchlorids mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid. Er löste Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid in einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid, liess die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen und erhielt nach langer Zeit Krystalle der Doppelsalze.

Genth[2]) will die Ammoniumverbindung durch Mischen gleicher Volumina einer concentrirten Ammoniumchloridlösung und ziemlich gesättigter Eisenchloridlösung und Abdampfen des Gemisches auf dem Wasserbade erhalten haben. Trotzdem Genth unter dem Mikroskop »nur« kleine granatrothe Oktaëder erkannt haben will, muss ich dennoch bezweifeln, dass er eine einheitliche Verbindung vor sich hatte. Fritsche betont in seiner Vorschrift zur Darstellung des Salzes, dass Ammoniumchlorid in einem »grossen Ueberschusse« einer con-

[1]) Erdmann, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 18, 1839, S. 483 u. f.

[2]) Erdmann, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 71, 1857, S. 164 u. f.

centrirten Eisenchloridlösung aufgelöst werden müsse. Auch ich habe gefunden, dass das Doppelsalz frei von Bemengungen nur dann entsteht, wenn verhältnissmässig wenig Ammoniumchlorid und viel Eisenchlorid angewendet wird.

Hensgen [1]) erhielt 1878 die oben angeführten Salze beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine gesättigte Lösung von Kaliumeisenalaun resp. von Ammoniumeisenoxydulsulfat. (Diese Umwandlung des Ammoniumoxydulsulfat erscheint mir sehr sonderbar.) Durch die eingeleitete Chlorwasserstoffsäure werden die Sulfate des Eisens mit zunehmender Concentration der sich bildenden Chlorwasserstoffsäurelösung in das Chlorid übergeführt, ebenso Kaliumsulfat resp. Ammoniumsulfat in Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid. Es wirken nun Kaliumchlorid resp. Ammoniumchlorid auf Eisenchlorid in rauchender Chlorwasserstoffsäure ein, und dieses ist die Ueberlegung, welche mich zur folgenden Darstellungsmethode oben genannter und ähnlicher Doppelsalze führte.

Ich verfuhr folgendermaassen: In rauchender Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,19) wurde unter Erwärmen sehr viel Eisenchlorid gelöst, in die heisse Lösung das Chlorid des Metalls, welches mit Eisenchlorid ein Doppelsalz bilden soll, eingetragen und darauf die heisse Flüssigkeit durch Glaswolle filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisirt die gewünschte Verbindung sofort schön heraus. Es ist mir auf diesem Wege gelungen Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums, Magnesiums und Berylliums zu bilden.

Alle diese Verbindungen sind schön, wenn auch zum Theil klein krystallisirt; sie bilden deutlich erkennbare, dem regulären System angehörende Krystalle, meist Oktaëder und Rhombendodekaëder. Sie sind alle mehr oder minder hygroskopisch, besonders das Magnesiumdoppelsalz. Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich; diese Bemerkung machte auch Fritsche an den von ihm beschriebenen Kalium- und Ammoniumdoppelsalzen. Nach meinen Analysen und übereinstimmend mit den von Fritsche und Hensgen analysirten, hierher gehörenden Doppelsalzen kommt ihnen die allgemeine Formel zu: $Fe_2Cl_6 4RCl + 2H_2O$. (Genth will für das Ammoniumdoppelsalz in Fritsche's Abhandlung eine Formel $Fe_2Cl_6 4AmCl +$ »$3H_2O$« gefunden haben.)

Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Natriums, Lithiums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks, Cadmiums, Bleis, Silbers, Mangans vermochte ich nicht herzustellen. Sainte-Claire Deville [2]) giebt an durch Zusammenschmelzen von Eisenchlorid mit

[1]) Diese Berichte XI, 2, 1878, S. 1780 u. f.

[2]) Comptes rendus Bd. 43, 1856, pag. 971.

Natriumchlorid ein Doppelsalz erhalten zu haben; wahrscheinlich aber lag ein Gemisch vor.

Die Analyse der Verbindungen bot verschiedene Schwierigkeiten dar. Da sich die Salze nur aus, überschüssiges Eisenchlorid haltiger, rauchender Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiren lassen, ist es erklärlich, dass die Resultate für Chlor und Eisen, welche Elemente immer den Salzen anhaften, meist zu hoch ausfallen. Beim wiederholten Umkrystallisiren aus rauchender Chlorwasserstoffsäure allein wird die auskrystallisirende Substanz immer ärmer an Eisen, bis schliesslich nur das betreffende Metallchlorid auskrystallisirt. Auch die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen durch Wasser und ihre hygroskopische Beschaffenheit verursachen meist kleine Fehler bei der Analyse. Von der anhaftenden Chlorwasserstoffsäure und dem angezogenen Wasser suchte ich die Substanzen durch längeres Liegenlassen auf unglasirtem Porzellan im Exsiccator über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd zu befreien. Nur so behandelte Substanzen lieferten einigermaassen erträgliche Resultate.

Kaliumsalz.

Das Salz ist von rothbrauner Farbe, ähnlich dem Kaliumferricyanid. Schon mit dem blossen Auge erkennt man die Krystalle als Oktaëder und Rhombendodekaëder.

Analysen:

Ber. für $Fe_2Cl_6\,4\,KCl + 2\,H_2O$		Gefunden
K	23.67	— pCt.
Cl	53.87	53.91 »
Fe	17.00	17.04 »
H_2O	5.46	5.56 »
	100.00.	

Ammoniumsalz.

Dieses Salz ist prächtig granatroth, man ist geneigt es eher für ein Chrom- als für ein Eisensalz zu halten. Die Krystalle sind nicht immer als deutliche Oktaëder erkennbar.

Analysen:

Ber. für $Fe_2Cl_6\,4\,AmCl + 2\,H_2O$		Gefunden
Am	12.52	12.47 pCt.
Cl	61.74	62.16 »
Fe	19.47	19.82 »
H_2O	6.26	—
	99.99.	

Rubidiumsalz.

Diese Verbindung besteht aus mikroskopisch kleinen gelben Krystallen, welche fast nur Rhombendodekaëder, selten Oktaëder zu sein scheinen.

Analysen:

Ber. für $Fe_2Cl_6 4 RbCl + 2 H_2O$		Gefunden
Rb	40.47	— pCt.
Cl	42.01	42.12 »
Fe	13.25	13.80 »
H_2O	4.26	4.40 »
	99.99.	

Magnesiumsalz.

Das Magnesiumdoppelsalz zeichnet sich besonders durch seine hygroskopische Beschaffenheit und durch seine braungelben, grossen Krystalle aus.

Analysen:

Ber. für $Fe_2Cl_6 2 MgCl_2 + 2 H_2O$		Gefunden
Mg	16.03	— pCt.
Cl	59.27	59.40 »
Fe	18.70	18.63 »
H_2O	6.01	6.64 »
	100.01.	

Berylliumsalz.

Die Verbindung ist klein krystallisirt wie das Rubidiumdoppelsalz, aber von orangegelber Farbe.

Analysen:

Ber. für $Fe_2Cl_6 . 2 BeCl_2 + 2 H_2O$		Gefunden
Be	6.75	6.44 pCt.
Cl	65.81	66.01 »
Fe	20.76	20.83 »
H_2O	6.68	6.84 »
	100.00	100.12 pCt.

Zum Schluss bemerke ich, dass das Thalliumchlorür mit dem Eisenchlorid nach obengenannter Methode ein dunkelrothes schönes Doppelsalz bildet, eine Verbindung die Wöhler[1]) zuerst dargestellt hat. Da Wöhler seinen Analysen gemäss dieser Verbindung die Formel $Fe_2Cl_6 3 TlCl$ giebt, gehört dieses Doppelsalz nicht zu der

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 144, S. 250.

Reihe der oben beschriebenen. Das Ergebniss meiner Analyse dieses Salzes deutet auf die von Wöhler angegebene Formel. Ich kann aber nicht umhin zu erwähnen, dass meine Resultate für Thallium und Eisen gleich denen von Wöhler nur annähernd stimmen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

557. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber das Verhalten von Kohlenoxyd zu Wasser bei hoher Temperatur.

[Dritte[1]) Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Beantwortung der dritten a. a. O. S. 1648 aufgeworfenen Frage nach der Temperatur der Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf wurde bei drei ersten Versuchen das Gemenge beider Gase durch eine in einer Glasröhre erhitzte 80 cm lange Schicht von Bimssteinstückchen geleitet. Zur Vermeidung eines allzu grossen Ueberschusses von Wasserdampf strich das Kohlenoxyd durch auf etwa 80^0 erhitztes Wasser. Da bei dieser Temperatur die Spannung des Wasserdampfs dem halben Atmosphärendruck gleichkommt, so entstand durch diese Anordnung eine Gasmischung von ungefähr gleichviel Molekülen Kohlenoxyd und Wasser. Diese trat nunmehr in das in einem Verbrennungsofen erhitzte Rohr ein. Das Kohlenoxyd war aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure dargestellt worden und enthielt nach der Reinigung vermittels Kali und Phosphor weder Kohlendioxyd noch Sauerstoff. Die Temperaturen wurden in der früher (a. a. O. S. 1648) beschriebenen Weise bestimmt.

Bei dem ersten Versuche wurde die Temperatur als zwischen dem Schmelzpunkt des Silberjodids (530^0) und demjenigen des Silberpyrophosphats (585^0) liegend gefunden. Das aufgefangene Gas enthielt kein Kohlendioxyd und gab nach der Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff auch kein Anzeichen der Anwesenheit von Wasserstoff. Ein zweiter Versuch bestätigte dieses Ergebniss, dass bei einer zwischen 530^0 und 585^0 liegenden Temperatur Kohlenoxyd und Wasser noch nicht auf einander einwirken.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1648—1657 und 2724—2727.

Bei dem dritten Versuche lag die Temperatur der Bimssteinschicht zwischen 602° und 634°, da Silberpyrophosphat (Schmp. 585°) und Lithiumchlorid (Schmp. 602°) geschmolzen waren, nicht aber Kaliumjodid (Schmp. 634°). Das aus dem Versuchsrohr austretende Gas gab bei der Analyse durch Absorptionsmittel 1.5 pCt. Kohlendioxyd und weiter nach Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff, Absorption des hierdurch aus dem Kohlenoxyd entstandenen Kohlendioxyds und Vergleichung der jeweilig abgelesenen und reducirten Volume gegen 3 pCt. Wasserstoff. Nimmt man aus diesen beiden gefundenen Volumen das Mittel, da bei der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser gleiche Volume Kohlendioxyd und Wasserstoff entstehen sollen, so wären etwa 2 pCt. des Kohlenoxyds auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Kohlendioxyd verbrannt worden. Hiernach darf man den Beginn der Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auf ungefähr 600° setzen. Damit soll selbstverständlich nicht gesagt sein, dass ein Molekül Kohlenoxyd und ein Molekül Wasser, welche beide hinsichtlich der kinetischen Energie der Atomenbewegung innerhalb des Moleküls eine Temperatur von 600° besitzen, nach sonst genügender Annäherung sich umsetzen, was keineswegs der Fall ist. Der bei 600° merkliche Beginn der Umsetzung besagt nur, dass bei dieser Mitteltemperatur[1]) der Moleküle ein kleiner Bruchtheil derselben die eigentliche, indess unbekannte und jedenfalls viel höher liegende Umsetzungstemperatur erreicht und überschreitet und in Folge dessen in chemische Wechselwirkung tritt.

Um nun bei noch höheren Temperaturen den Betrag der Umsetzung kennen zu lernen wurden die Vorrichtungen für zwei weitere Versuche zweckentsprechend abgeändert. Die Gasmischung wurde durch ein nur 8 mm weites Porzellanrohr geleitet und die Erhitzung im Fletcherofen vorgenommen. Die Undurchlässigkeit des Porzellanrohres für Kohlendioxyd bei den erzeugten Temperaturen ist nach Beendigung der Versuche in geeigneter Weise festgestellt worden. Das zu den Versuchen benutzte Kohlenoxyd wurde in Glasgasometern vor dem Gebrauche längere Zeit mit Natronlauge und suspendirtem Eisenhydroxydul durchschüttelt um es vollständig von Kohlendioxyd und Sauerstoff zu befreien. Ueberdies wurde es noch durch ein mit Kalihydratstückchen gefülltes Rohr sowie durch alkalische Pyrogallollösung geführt. Eine Probe ergab keine Volumenverringerung weder nach Einführung einer Phosphorkugel noch in Berührung mit Kalihydrat. Das also gereinigte Kohlenoxyd ging durch ein schräg liegendes kurzes weites Glasrohr, welches mit dem erhitzten Porzellanrohr in Verbindung stand. In das nämliche schräge Glasrohr strömte

[1]) Siehe diesbezügliche eingehendere Darlegungen in Alex. Naumann's Lehr- und Handbuch der Thermochemie S. 108—113 und S. 560.

gleichzeitig durch eine andere Oeffnung Wasserdampf ein, dessen durch die stattfindende Abkühlung condensirter Theil durch ein am unteren Ende des schrägen Rohres befindliches Seitenröhrchen von Zeit zu Zeit mittels Oeffnen eines Quetschhahnes abgelassen wurde, während der nicht condensirte Theil des Wasserdampfs mit Kohlenoxyd vermischt in das Porzellanrohr eintrat. Die aus dem Porzellanrohr austretenden Gase gingen nach unten durch einen senkrecht stehenden Kühler, dessen Dampfleitungsrohr in ein Fläschchen mit dreifach durchbohrtem Korkstopfen mündete, welches in der zweiten Durchbohrung des Korkes ein Heberrohr zum zeitweisen Ablassen des Wassers und in der dritten Korkdurchbohrung ein Fortleitungsrohr für die nicht verdichteten Gase hatte. An dieses schloss sich das a. a. O. S. 1651 erwähnte Quecksilbersauggasometer an zur Ansammlung der zu analysirenden Gase.

Bei dem in dieser Weise angestellten vierten Versuche enthielt das Porzellanrohr nur die zur Temperaturbestimmung erforderlichen Körper, nämlich zwei Röhrchen mit Natriumsulfat (Schmp. 861^0), zwei lange Silberdrahtspiralen (Schmp. 954^0) und zwei lange Kupferdrahtspiralen (Schmp. 1054^0). Nach Beendigung des Versuches fand sich nur das Natriumsulfat geschmolzen, die Kupfer- und Silberspiralen waren brüchig geworden. Demnach lag die Temperatur zwischen 861^0 und 954^0. Nachdem der Versuch bereits eine halbe Stunde im Gange war wurden während weiterer 10 Minuten 100 ccm Gas im Quecksilbersauggasometer aufgefangen und ein Theil hiervon sofort in ein Absorptionseudiometer übergeführt. Die Analyse ergab 8.2 Volumenprocent Kohlendioxyd, also auch eine Umwandlung von Kohlenoxyd durch Wasser in Kohlendioxyd im Betrag von etwa 8 pCt. bei etwa 900^0. Es bedarf wohl kaum eines näheren Nachweises, dass der äusserst geringfügige Einfluss der Absorption der Gase durch das nach dem Austritt aus dem Versuchsrohr verflüssigte Wasser vernachlässigt werden durfte einerseits schon wegen des verhältnissmässig geringen Volums des flüssigen Wassers und andererseits auch wegen der geringen Absorbirbarkeit des Kohlenoxyds an sich und des Kohlendioxyds bei seinem geringen Partialdruck.

Für den sonst in gleicher Weise ausgeführten fünften Versuche wurde das Porzellanrohr auf eine Länge von 25 cm mit Bimssteinstücken gefüllt und in Entfernungen von je 5 cm abwechselnd Kupfer- und Silberspiralen eingelagert. Das in das Rohr eintretende Gas wurde bei einer Prüfung ganz frei von Kohlendioxyd befunden. Nachdem eine viertel Stunde lang im Fletcherofen ohne Gebläse erhitzt worden war, wurde dieses in Bewegung gesetzt und später wurden während 12 Minuten 100 ccm des aus dem Porzellanrohre austretenden Gases aufgefangen, von welchen zwei Antheile auf den Kohlendioxydgehalt geprüft wurden. Die erste Analyse ergab 10.6 Volumen-

procent Kohlendioxyd, die zweite 10.27 pCt. Nach dem Erkalten des Porzellanrohres fand sich eine der Silberspiralen zu einer Kugel zusammengeschmolzen, die beiden anderen waren an den Spiralwindungen zusammengebacken. Die Kupferspiralen waren nicht geschmolzen. Demnach waren bei ungefähr 954° von dem Kohlenoxyd 10.5 pCt. in Kohlendioxyd übergeführt worden durch den Sauerstoff des Wassers.

Nach den vorbeschriebenen Versuchen ist eine Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser bis zu ungefähr 560° nicht nachweisbar; bei ungefähr 600° waren 2 pCt., bei ungefähr 900° waren 8 pCt. und bei ungefähr 954° waren 10.5 pCt. des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd verwandelt worden.

Alle die Umstände, welche als der Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff entgegenstehend a. a. O. S. 2726 aufgeführt wurden, begünstigen dagegen die Einwirkung von Wasser auf Kohlenoxyd. Man hat nämlich

$$CO + H_2O\,(Gas) = CO_2 + H_2 \ldots + 68370 - 57650 = + 10720\ Cal.$$

Indem also die Umsetzung selbst unter Wärmeentbindung vor sich geht kommt ihr ferner bei sehr hoher Temperatur noch zu statten die grosse Beständigkeit des Umsetzungsproducts Kohlendioxyd gegen Hitze und das leichtere Zerfallen des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, welcher letztere dann Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd verbrennen würde.

Giessen, 3. November 1885.

558. K. B. Hofmann: Beitrag zur spectralanalytischen Bestimmung des Lithiums.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Aprilhefte des Amer. chem. Journal (Vol. VII, p. 35) theilt L. Bell [1]) eine spectroskopische Methode zur Bestimmung des Lithiums mit. Es ist ihm offenbar — was bei der Ausdehnung der chemischen Litteratur entschuldbar ist — entgangen, dass dieselbe Methode schon vor 10 Jahren durch meinen damaligen Assistenten Dr. Ballmann auf meine Veranlassung ausgearbeitet und in Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie XIV, 297 veröffentlicht worden ist. Die Vortheile

[1]) Diese Berichte, Ref. S. 390 und 511.

der Methode, die bei ihr zu beachtenden Cautelen, ihre Brauchbarkeit zur Auswerthung anderer Metalle, welche charakteristische Emissionsspectren besitzen, finden sich dort bereits hervorgehoben und zum Theil genauer begründet.

Graz, im November 1885. Laborator. der medic. Chemie.

559. Wladimir Alexeew: Ueber eine Fehlerquelle bei den Dampfdichtebestimmungen.

(Eingegangen am 2. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der Versuche über die Zersetzbarkeit des tertiären Amylacetats und Chlorids von HHrn. Victor Meyer und G. G. Pond[1]), welche ganz andere Resultate erhielten als die HHrn. Menschutkin und Konowalow[2]), will ich einige Versuche mittheilen, die meiner Ansicht nach diesen Wiederspruch erklären möchten. Es ist schon lange bekannt, dass das Glas, welches in Petersburg zur Verfertigung chemischer Apparate dient, viel leichter von Säuren angegriffen wird, als das thüringische und böhmische. Diese rein chemische Wirkung des Glases scheinen die HHrn. Menschutkin und Konowalow völlig ausser Acht gelassen zu haben. Hierin scheint mir aber gerade die Ursache der Differenz zwischen den Versuchen von Hrn. V. Meyer und Hrn. Menschutkin zu liegen. In der That können die folgenden Versuche zur Stütze dieser Meinung dienen. Ich habe 0.314 g Propylbromid (welches bekanntlich viel beständiger als tertiäres Amylbromid oder Chlorid ist) in eine Glasröhre, deren Capacität cc. 105 ccm betrug, eingeschlossen und während 9 Stunden bei etwa 240—250° C. erhitzt. Beim Oeffnen derselben konnte man keinen Druck wahrnehmen, und die Wände der Röhre waren mit weissen Kryställchen bedeckt, die sich in Wasser lösten. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silber erhielt ich einen beträchtlichen Niederschlag von Silberbromid, welches nach dem Trocknen gewogen, 0.1125 g betrug, entsprechend 23 pCt. zersetzten Propylbromids. Eine

[1]) Diese Berichte XVIII, 1623.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1361.

Dampfdichtebestimmung im V. Meyer'schen Apparat, im Nitrobenzoldampf (ohne Asbest benutzt zu haben), gab mir folgende Zahlen:

	I.	II.
Substanz	0.149	0.057
Temperatur	16°	17°
Barometerstand . . .	758 mm	756 mm
Volum	29.8	11.6
Dichte	4.3	4.2

Die Theorie fordert 4.26.

Der letztere Versuch zeigt also, dass bei dieser Temperatur keine merkbare Dissociation von Propylbromid wahrzunehmen ist. Verstärkt man aber die Erhitzung bis auf 250° (im Amylbenzoatdampf), so lässt sich die Zersetzung nachweisen, wie die folgenden Versuche lehren.

	I.	II.
Substanz	0.0705	0.058
Temperatur	19°	19.5°
Barometerstand . . .	749 mm	749 mm
Volum	14.5	12.8
Dichte	4.1	4.2
Volum nach 15 Minuten	22.3	18.6
Dichte	3.1	2.7

Wurde Silbernitratlösung in den abgekühlten Apparat eingegossen, so erhielt man sogleich einen reichlichen Niederschlag von Silberbromid. Ich habe bei dem letzten Versuch 0.036 g Silberbromid erhalten, entsprechend 40 pCt. Zersetzung; aus der Dampfdichtebestimmung berechnet sich dieselbe zu 42 pCt. Die wahrgenommene bedeutende Zersetzung von Propylbromid lässt sich im letzten Fall aber, meiner Ansicht nach, einzig dadurch leicht erklären, dass sich bildende Spuren Bromwasserstoffs fortwährend aus der Wirkungssphäre durch Wasserdampf ersetzt werden. Um mich noch mehr von der Richtigkeit dieser Interpretation zu überzeugen, habe ich noch einige Versuche mit derselben Substanz angestellt. Es wurde nämlich eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Dumas ausgeführt, wobei im Vergleich mit dem V. Meyer'schen Verfahren das Verhältniss der Glasoberfläche zum Volumen kleiner ist. Dieser Versuch giebt, bei 250° ausgeführt, eine normale Dampfdichte: Dampf-Gewicht (ohne Correction) 0.299 g; Volum des Ballons 184 ccm; Barometerstand 756 mm. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 4.2, so dass bei dieser Temperatur keine merkbare Dissociation von Propylbromid wahrzunehmen ist. Indem ich die chemische Wirkung des Glases auf das Propylbromid durch diese Versuche constatire, will ich noch bemerken, dass eine solche Wirkung desto grösser sein muss, je grösser

die Glasoberfläche im Verhältniss zur Menge des Alkylhaloids ist. Dieses steht im Einklang mit einigen Versuchen von HHrn. Menschutkin und Konowalow[1]). Hiernach nimmt der Zersetzungsgrad in der That zu, wenn der Druck im Apparat vermindert, resp. das Volum vermehrt wird. Zum Schlusse muss ich noch hinzufügen, dass die HHrn. Menschutkin und Konowalow keine Controlversuche über die chemische Wirkung des Glases in ihren Versuchen gemacht haben.

St. Petersburg, $\frac{15.}{27.}$ October 1885. Chemisches Laboratorium des Kaiserlich Russischen Berg-Instituts.

---

560. Br. Pawlewski: Ueber Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung des Hrn. S. Canizzaro »Ueber die Constitution des Santonins« veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen.

Vor sechs Jahren bereits beobachtete mein geehrter College und Freund H. W. Leppert, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin die Reaction sehr energisch verläuft und dass man, je nach den Umständen, unter welchen die Reaction durchgeführt wird, zwei verschiedene Santonin-Chlorderivate erhält. Die von uns beiden ursprünglich ermittelten analytischen Daten entsprachen vollständig der Zusammensetzung des einen Derivates; wir haben dagegen die Zusammensetzung und die Reinheit des anderen in Zweifel gestellt.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage, habe ich vor einem Jahre diese Arbeit wieder aufgenommen, und trotzdem ich dieselbe für nicht beendigt erachte, fühle ich mich genöthigt die erhaltenen Resultate hier zu veröffentlichen.

1. Beim Erwärmen von 1 Molekül Santonin mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid im Kochkolben mit Rückflusskühler über freiem Feuer geht die Reaction sehr stürmisch vor sich, und es resultirt eine gelblich grüne Flüssigkeit, welche zu einer schmutzigen, harzigen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1369.

Masse erhärtet. Diese Masse wurde öfter mit Wasser versetzt und damit ausgekocht. Nach dem Auslaugen mit Wasser blieb eine dunkle, feste Harzmasse zurück, welche mit Alkohol versetzt, in der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbt und heiss filtrirt wurde. Den Rückstand extrahirt man noch mit Aether. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Aethers erhielt man einen harzigen Körper, welcher zu einer halbkrystallinischen Masse erhärtet. Diese Masse löst sich ziemlich leicht in Aether auf und hinterlässt die Lösung beim Verdunsten des Aethers ein weisses, amorphes Pulver. Das auf dem Filter gesammelte und einige Male mit kaltem Aether gewaschene Pulver stellt einen bei 124—125° (uncorr.) schmelzenden Körper dar. In Alkohol ist dieser Körper schwieriger löslich und scheidet sich aus der Lösung in Gestalt kleiner Krystalle, welche den Schmelzpunkt 125° zeigen, ab. In Benzol löst sich der Körper sehr leicht auf. Bei der Analyse erhält man Resultate, die zu der Formel $C_{15}H_{17}ClO_2$ führen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	67.87	68.01	68.18 pCt.
H	6.48	6.40	6.44 »
Cl	13.84	13.71	13.42 »

Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering; die Hauptmasse wird verkohlt und verharzt.

2. 1 Molekül Santonin und 2 Moleküle Phosphorpentachlorid wurden im Kochkolben mit Chloroform, das zuvor mit Schwefelsäure getrocknet wurde, übergossen und im Wasserbade am Rückflusskühler bis 40—60° erwärmt. Auch hier geht die Reaction sehr energisch vor sich, es entwickelt sich Salzsäure und Phosphoroxychlorid und die Reaction hört nach halbstündigem Erwärmen auf. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt; die abgehobene Chloroformlösung wurde an der Luft abdunsten gelassen und die rückständige, feste Masse aus kleinen Mengen Chloroform umkrystallisirt; vortheilhafter lässt sich Benzol anwenden, in welchem das Reactionsproduct sich noch leichter auflöst — aus welcher Lösung durch Ligroin (100—120°) ein grünlich-gelber Körper abgeschieden wird. Am besten krystallisirt der Körper aus einem heissen Gemisch von Benzol und Ligroin (1 : 3). Auf die Art erhält man einen gelben Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich ist, sich dabei theilweise zersetzt und dunkel wird und der sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether und Ligroin löst. Nach dem Entfärben mit Thierkohle in der Benzollösung erhält man einen Körper, der bei 182° (uncorr.) unter Dunkelwerden schmilzt. Nach dem Austrocknen bei 110° wurden bei der

Analyse Resultate erhalten, welche zu der Formel $C_{15}H_{16}Cl_2O$ führen, nämlich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet
C	60.97	61.45	63.42	63.60 pCt.
H	6.07	5.64	5.64	5.65 »
Cl	24.50	25.20	—	25.08 »

Im zweiten Falle ist die Ausbeute bedeutend grösser, trotzdem auch hier vorwiegend Nebenproducte gebildet werden.

Der Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin lässt sich gemäss den erhaltenen Resultaten darstellen durch die Formeln:

$$C_{15}H_{18}O_3 + PCl_5 = C_{15}H_{17}ClO_2 + POCl_3 + HCl$$
$$C_{15}H_{18}O_3 + 2PCl_5 = C_{15}H_{16}Cl_2O + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Man erhält somit zwei Santoninderivate, in welchen die zwei möglichen Hydroxyle durch zwei Chloratome vertreten sind. Man kann demnach Santonin für den Körper $C_{15}H_{16}(OH)_2O$ ansehen, wobei es scheint, dass die beide Hydroxyle verschiedener Natur seien, weil die zwei Chloratome im Bichlorderivat verschieden stark gebunden sind, — und aller Wahrscheinlichkeit nach das eine im Kern (Körper $C_{15}H_{17}ClO_2$), das andere dagegen in der Seitenkette steht.

Lwow, im October. Chem. Techn. Laborat. d. K. K. Techn. Hochschule.

561. Lothar Meyer: Ueber Chinolinbildung aus metasubstituirten Aminen.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obschon ich kein Freund vorläufiger Mittheilungen über unvollendete Arbeiten bin, sehe ich mich zu einer solchen doch veranlasst durch die obigen Gegenstand betreffende, im vorigen Hefte dieser Berichte S. 2602 abgedruckte Notiz der HHrn. L. Gattermann und A. Kaiser. In derselben sagen die HH. Verfasser:

»Wenn uns die Lösung unserer Aufgabe auch noch nicht vollständig gelungen ist, so veröffentlichen wir trotzdem unsere bisherigen Resultate, um uns eine ungestörte Fortführung der Arbeit zu sichern.«

Ich erlaube mir dazu zu bemerken, dass ganz dieselben Gesichtspunkte, von denen die HH. Gattermann und Kaiser ausgingen, Anlass zu einer unter specieller Leitung von Dr. E. Lellmann im hiesigen Laboratorium von Stud. H. Alt unternommenen Arbeit gegeben haben, die abbrechen zu lassen ich keine Veranlassung sehe; um so weniger, als die HH. Gattermann und Kaiser selbst einräumen, dass der Weg, den sie eingeschlagen haben, »nahe lag«, also nicht das geistige Eigenthum eines Einzelnen war, von dessen Betreten er jeden Fachgenossen abzuhalten berechtigt wäre.

Herr Alt hat aus *p*-Xylidinsulfat ein Dimethylchinolin vom Sdp. 265° bei 736 mm Bar. und 1.070 s. G. bei 21° C. erhalten und dessen Sulfat, $(C_{11}H_{11}N)_2H_2SO_4$, Parachromat $(C_{11}H_{11}N)_2H_2C_2O_7$ und Platindoppelchlorid $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ dargestellt und untersucht. Durch Oxydation des Chinolins mit Salpetersäure wurde eine gut krystallisirende Säure erhalten, die wahrscheinlich die Anamethylchinolinorthocarbonsäure ist. Dieselbe wird durch Verlust von Kohlensäure in Anamethylchinolin überzuführen und dieses mit dem aus *m*-Toluidin dargestellten zu vergleichen sein. Ferner sind Versuche in Angriff genommen, um aus der *p*-Brom-*m*-amidobenzoësäure eine Bromchinolincarbonsäure darzustellen und diese durch Entziehung des Broms in Anachinolincarbonsäure überzuführen. Die Identität oder Nichtidentität der letzteren mit der aus *m*-Amidobenzoësäure zu erhaltenden Säure würde den Verlauf der Chinolinreaction aufzuklären geeignet sein. Das analoge Verfahren soll mit der Sulfonsäure des *o*-Bromanilins $C_6H_3NH_2BrSO_3H$ (1, 2, 5) durchgeführt werden, um den Verlauf der Chinolinbildung aus *m*-Anilinsulfonsäure zu erforschen.

Während die zu beantwortende Frage die gleiche ist, sind die hier und in Göttingen in Untersuchung gezogenen Substanzen verschieden. Ich glaube, dass es für die Wissenschaft nur förderlich sein kann, wenn eine solche klar vor Aller Augen liegende Frage von verschiedenen Seiten bearbeitet wird. Dagegen sind wir einer privaten Verständigung über eine etwaige Theilung der Arbeit durchaus nicht entgegen; denn auch diese fördert die Sache, der die Sorge für den persönlichen Ruhmesantheil sich selbstverständlich unterordnen muss.

Tübingen, den 29. October 1885.

562. E. Wroblewsky: Ueber eines der benachbarten Xylidine.

(Eingegangen am 7. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das letzte Heft (XIV) dieser Berichte enthält in Betreff der isomeren Xylidine ein reichhaltiges Material, unter dem sich (S. 2561) eine Notiz von A. Töhl befindet, in welcher derselbe ein, seinen Worten nach, bis jetzt unbekanntes Xylidin von der Zusammensetzung $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$ = 1, 2, 3 beschreibt. Für das Acetylderivat dieses Xylidins giebt er den Schmelzpunkt 131°. Vergleicht man nun die Notiz des Hrn. Töhl mit der in demselben Hefte der »Berichte« S. 2668 befindlichen Arbeit von E. Nölting und S. Forel und ausserdem mit meiner früheren Arbeit (Ann. Chem. Pharm. 207, 91), so kommt man zu dem Schlusse, dass das erwähnte Acetylderivat von mir schon viel früher beschrieben worden ist, was Hr. Töhl jedoch nicht beachtet hat, wohl aus dem Grunde, weil ich meinem Derivate eine nicht ganz richtige Formel gegeben hatte.

Mittelst Salpetersäure gereinigtes, rohes Xylol (in einer Menge von $1^1/_2$ k), das nur die Ortho- und Metaderivate enthielt, hatte ich in die entsprechenden Xylidine und letztere durch Erwärmen mit wasserfreier Essigsäure in die Acetylderivate übergeführt. Da bei der Destillation der erhaltenen Derivate die zuerst übergehenden Antheile noch unverändertes Xylidin enthielten, so wurde diese Operation noch mehrmals wiederholt und zuletzt ein flüssiges Xylidin erhalten, dessen Acetylderivat bei 131° schmolz. Dieser Schmelzpunkt, der also dem von Hrn. Töhl gefundenen genau entspricht, veränderte sich nicht, selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren. So viel ich mich erinnern kann, führte mich ein Vergleichen dieses Derivats mit den Acetylderivaten aus dem Hofmann'schen Xylidin (Schmp. 127°) und aus dem Paraxylidin (Schmp. 139°), welche ich damals in reinem Zustand besass, zu der vollen Ueberzeugung, dass ich es mit einem neuen, aus dem Orthoxylol erhaltenen Xylidine zu thun hatte, dem man, am allerwahrscheinlichsten, die Formel $C_6H_2(CH_3)_2H(NH_2)$ = 1 : 2 : 4 zuschreiben konnte. Dieses Xylidin war damals noch unbekannt.

Meine damalige Notiz rief später eine heftige Entgegnung von Seiten des Hrn. Jacobsen (diese Berichte XVII, 159) hervor, der das Xylidin 1 : 2 : 4 als einen festen Körper erhielt. In der neusten Arbeit der HHrn. Nölting und Forel ist der Beweis geführt worden, dass beim Nitriren des Orthoxylols zwei isomere Verbindungen, 1 : 2 : 3 und 1 : 2 : 4, entstehen. Hierdurch wird nun der Widerspruch zwischen der Arbeit von Jacobsen und der meinigen vollständig aufgeklärt. Jacobsen hatte es mit dem Derivate 1 : 2 : 4 zu thun, während ich das Orthoxylolderivat 1 : 2 : 3 in Händen hatte. Obgleich ich auch

damals von der Richtigkeit meiner Beobachtungen überzeugt war, so hielt ich es dennoch nicht für möglich, nur gestützt auf meine eigenen früheren Beobachtungen zu antworten. Zu meiner Befriedigung kann ich mir aber jetzt auf Grund der oben angeführten Arbeiten die Erklärung erlauben. Ich will noch hinzufügen, dass ich niemals die von Hrn. Jacobsen gegebene Trennungsmethode der isomeren Xylole getadelt habe (wie derselbe es, ich weiss nicht warum, voraussetzt), sondern dass ich es nur bequemer fand, nach meiner Methode zu arbeiten.

Das Chlorwasserstoffsalz meines Xylidins enthielt etwas weniger Krystallisationswasser, als das von Töhl dargestellte, obgleich, der Beschreibung nach, das letztere dem meinigen vollkommen entspricht. Eine besondere Bedeutung ist diesem Umstande wohl nicht zuzuschreiben, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass mein neues Xylidin eine geringe Menge des Hofmann'schen Xylidins, 1 : 2 : 4, enthalten haben mag, dessen Chlorwasserstoffsalz ohne Wasser krystallisirt. Dennoch hatte ich mein Acetylderivat in vollkommen reinem Zustande vom Schmelzpunkte 131—132° erhalten. Im Allgemeinen kann man der nach Augenmaass gemachten krystallographischen Bestimmung, wenn sie von verschiedenen Beobachtern angestellt wird, keine Bedeutung beilegen. Von meinem Xylidine habe ich aber die Löslichkeit des salpetersauren Salzes bestimmt, und wenn Hr. Töhl die Löslichkeit des seinigen bestimmen würde, so wäre dadurch endgültig nicht nur die Richtigkeit meiner Erklärung, sondern auch die der Angaben von Nölting und Forel, die augenblicklich nicht ganz mit denjenigen von Jacobsen übereinstimmen, entschieden.

St. Petersburg, October 1885.

563. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die quantitative Zersetzung von Galactose und Arabinose mittelst verdünnter Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

An unsere erste Mittheilung über die quantitative Spaltung des Rohrzuckers [1]) wollen wir zunächst unsere Untersuchungen über die Zersetzung der Galactose und Arabinose anschliessen. Beide Zuckerarten verdanken wir Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz. Die Galac-

[1]) Diese Berichte XVIII, 439.

tose wurde nach der von Soxlett[1]) beschriebenen Weise durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol sorgfältigst gereinigt. Das Präparat, das nach Scheibler[2]) bei 160°, nach Lippmann[3]) bei 148° schmelzen soll, zeigte den Schmelzpunkt 166° und hatte in 10 procentiger Lösung das von Meissl und Tollens[4]) angegebene Drehungsvermögen $[a]_D = 79.7^0$.

Die quantitative Ermittlung und Berechnung der einzelnen Zersetzungsproducte geschah in derselben Weise wie beim Rohrzucker. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Ingredienzien ausgedrückt in Grammen			Zersetzungsproducte ausgedrückt in Grammen			
	Lactose	Wasser	Chlorwasserstoff	Huminsubstanzen	Unveränderte Lactose	Acetopropionsäure	Ameisensäure
1.	10.5	50	4.87	1.60	3.60	2.84	1.05
2.	10.5	50	4.84	1.77	3.05	2.85	1.11

Mit Rücksicht auf das abweichende Verhalten, das die verschiedenen Zuckerarten je nach der Behandlung mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure zeigen, erhitzten wir 10.5 g Lactose 17 Stunden lang mit 7 procentiger Schwefelsäure und konnten dann neben 0.17 g Huminsubstanzen 0.3 g Acetopropionsäure und 0.13 g Ameisensäure nachweisen. Die Galactose giebt also bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure ähnlich wie Rohzucker innerhalb derselben Zeit weniger Acetopropionsäure und Ameisensäure als mit verdünnter Salzsäure von etwa demselben Procentgehalt.

Ueber die von Scheibler zuerst beschriebene Arabinose sind in jüngster Zeit Arbeiten von Claissen, Sullivan, Lippmann und Scheibler erschienen, die sie genauer charakterisiren und als nicht identisch mit der Galactose erscheinen lassen[5]).

Die verschiedenen Angaben über ihre Eigenschaften stimmen nicht ganz überein. Nach Martin schmilzt Arabinose bei 130°, nach Lippmann bei 148°, nach Scheibler bei 160°. Die Rotation $[a]_D$ beträgt

---

[1]) Journal f. pract. Chemie XXI, 227.

[2]) Diese Berichte I, 109.

[3]) Diese Berichte XVII, 2139.

[4]) Journal f. pract. Chemie XXII, 97 und Ann. Chem. Pharm. 227, 224.

[5]) Ueber Arabinose siehe diese Berichte I, 58, 108, VI, 612, XIII, 2304, XIV, 1271, XV, 35, XVII, 1729, 2238, XVII Ref. 170, XVIII Ref. 114.

98.6° nach Sandersleben, 99.4 — 99.8° nach Martin, 104.4° nach Scheibler, 105.4° nach Lippmann. Unser aus Rübenschnitzel dargestelltes Präparat schmolz zwischen 158 — 160° und für eine 10 procentige Lösung wurde $[a]_D = 104^0$ gefunden.

10.5 g Arabinose mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (enthaltend 4.84 g Chlorwasserstoff) 17 Stunden lang am Rückflusskühler im Kochsalzbade erhitzt gaben neben 4.3 g Huminsubstanzen 0.42 g Ameisensäure und 1.24 g Acetopropionsäure. Bei dieser Bestimmung wird allerdings ebenso wie früher vorausgesetzt, dass ausser der letzteren keine andere wasserlösliche und nicht flüchtige Säure entstanden ist. Danach liefert also Arabinose bedeutend mehr Huminsubstanzen und weniger Acetopropionsäure als Galactose.

Gegen die früher behauptete Identität der beiden Zuckerarten ist dieses Verhalten neben den von Scheibler und Lippmann gefundenen Thatsachen ein weiteres Argument.

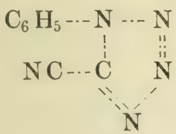
Ueber die Zersetzung von Milchzucker, Maltose, Dextrose und Lävulose beim Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure werden wir später ausführlich berichten.

---

564. J. A. Bladin: Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. II.

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich eine vorläufige Mittheilung über einige Verbindungen, die ich aus dem Dicyanphenylhydrazin erhalten habe, geliefert[1]). Ich habe damals eine Verbindung $C_8H_5N_5$ beschrieben, welche ich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dicyanphenylhydrazin bekommen habe, und für welche ich die Formel



$(= C_6H_5 . CN_4 . CN)$

aufstellte. Ich habe nun diesen Körper genauer studirt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Verbindung: $C_6H_5 . CN_4 . CN$.

Man löst den Körper $C_6H_5 . CN_4 . CN$ in Alkohol auf und setzt starke Kalilauge im Ueberschuss zu; beim Sieden wird Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, und bald krystallisirt ein Kaliumsalz in glänzenden, farblosen Blättern aus und die ganze Lösung erstarrt. Wasser wird zugesetzt und der Alkohol im Wasserbade abgedampft. Die erkaltete, wässerige Lösung — wenn beim Erkalten das Kaliumsalz wieder krystallisirt, wird mehr Wasser zugesetzt — wird durch Salzsäure neutralisirt, wobei sich eine Säure in ganz farblosen, feinen Nadeln abscheidet. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, woraus derselbe in farblosen Nadeln krystallisirt. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei 137—138° unter geringer Gasentwickelung zu einem farblosen Oel. Bei 150° wird die Gasentwickelung stärker. Die Verbindung, die eine Säure ist, hält ein Molekül Krystallwasser, welches im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

Die Analyse der an der Luft getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	46.2	46.0 pCt.
H_8	8	3.8	4.1 »
N_4	56	26.9	27.4 »
O_3	48	23.1	— »
	208	100.0	

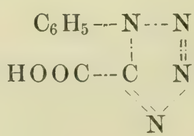
Eine Wasserbestimmung ergab 8.6 pCt.; berechnet für

$$C_8H_6N_4O_2 + H_2O: \ 8.7 \text{ pCt.}$$

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	50.5	50.1 pCt.
H_6	6	3.2	3.2 »
N_4	56	29.5	— »
O_2	32	16.8	— »
	190	100.0	

Die Analysen gaben also Zahlen, die der Zusammensetzung der erwarteten Carbonsäure



entsprechen.

Die Säure ist in Wasser ziemlich löslich, in Methyl- und Aethylalkohol leicht, in Aether schwer löslich. Sie kann ohne Zersetzung mit rauchender Salzsäure gekocht werden. In siedendem Wasser schmilzt sie zu einem Oel.

Der Methyläther, $C_6H_5 . CN_4 . COOCH_3$, wird erhalten, wenn man in eine methylalkoholische Lösung der Säure gasförmigen, trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, um noch vorhandene Säure zu entfernen, und das dabei Ungelöste aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt. Die Verbindung wird dabei in langen, silberglänzenden Blättern erhalten, die bei 116° schmelzen. Sie ist in Methyl- und Aethylalkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	52.9	52.6 pCt.
H_8	8	3.9	4.0 »
N_4	56	27.5	— »
O_2	32	15.7	— »
	204	100.0	

Der Aethyläther, $C_6H_5 . CN_4 . COOC_2H_5$, wird in gleicher Weise wie der Methyläther dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er farblose Nädelchen, die bei 73.5—74° schmelzen. Er ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	55.0	54.5 pCt.
H_{10}	10	4.6	4.8 »
N_4	56	25.7	26.0 »
O_2	32	14.7	— »
	218	100.0	

Das Kaliumsalz, $C_6H_5 . CN_4 . COOK$, wird bei der Darstellung der Säure erhalten. Es bildet glänzende Blätter, die in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich sind. Aus Alkohol krystallisirt, ist es wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
K	17.1	17.2 pCt.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 . CN_4 . CO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet sich beim Zusatz einer Kupferchloridlösung zu einer warmen Wasserlösung der Säure. Es bildet kleine, rhombische Tafeln von blaugrüner Farbe, die in Wasser äusserst schwer löslich sind und zwei Moleküle Wasser

enthalten. Das Salz verpufft beim Erhitzen. Wasserfrei, d. h. bei 125° getrocknet, besitzt es eine hellblaue Farbe.

	Berechnet	Gefunden	
Cu	13.3	13.2	13.3 pCt.
$2H_2O$	7.5	7.6	7.5 »

Das Silbersalz, $C_6H_5.CN_4.CO_2Ag$, bekommt man durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniumsalzes. Es bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser äusserst schwer löslich ist. Im Sonnenlichte färbt es sich braun. Es verpufft beim Erhitzen. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden	
Ag	36.4	36.0	36.2 pCt.

Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Die Baryum-, Calcium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind leicht löslich.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Verbindung: $C_6H_5.CN_4.CN$.

Kürzlich hat Hr. Radziszewski[1]) gezeigt, dass das Wasserstoffsuperoxyd Nitrile in Amide leicht überführen kann. Die Verbindung $C_6H_5.CN_4.CN$ ist ein Nitril und muss also durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in das entsprechende Amid $C_6H_5.CN_4.CONH_2$ übergeführt werden können. Dieses ist auch in der That der Fall. Wird nämlich der Körper in Alkohol aufgelöst und nach dem Zusatze einiger Tropfen Kalilauge eine dreiprocentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt, so wird bei gelindem Erwärmen Sauerstoff entwickelt nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CN_4.CN + H_2O_2 = C_6H_5.CN_4.CONH_2 + O.$$

Durch die Kalilauge wird auch ein Theil des Nitriles zu Carbonsäure verseift, aus welchem Grunde ein Ueberschuss von Kalilauge, sowie stärkeres Erwärmen vermieden werden muss. Nach vollendeter Reaction wird die Lösung sogleich mit Salzsäure neutralisirt, der Alkohol im Wasserbade abgedampft und darauf etwas Ammoniak zugesetzt, um die gebildete Säure in das leicht lösliche Ammoniumsalz überzuführen. Nach dem Erkalten krystallisirt das Amid aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. Aus warmem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt dieselbe in kleinen, farblosen Prismen oder Blättern. Sie schmilzt bei 167.5—168.5° unter gelinder Gasentwickelung. Durch Kochen mit Kalilauge geht das Amid in die Carbonsäure über.

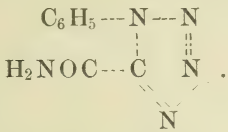
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 355.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	50.8	50.2 pCt.
H_7	7	3.7	3.9 »
N_5	70	37.0	37.2 »
O	16	8.5	— »
	189	100.0	

Die Analyse bestätigt also die erwartete Zusammensetzung des Körpers:



Erhitzen der Carbonsäure $C_6H_5 . CN_4 . COOH$ auf 150° im Schwefelsäurebade.

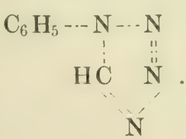
Wasserfreie Säure wird im Schwefelsäurebade auf 150—160° erhitzt. Dabei wird Kohlensäure entwickelt. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhört, wird nach dem Erkalten Aether zugesetzt, worin möglicherweise unzersetzte Säure als unlöslich zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein gelbes Oel zurück, welches mit Wasserdämpfen destillirt wird. Dabei geht ein schwach gelbes Oel über, das schwerer als Wasser ist. Dasselbe wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt dann ein schwach gelbes, leicht bewegliches Oel zurück, welches im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

Das Oel besitzt einen nicht unangenehmen Geruch, ist schwerer als Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich und färbt sich an der Luft allmählich bräunlich. Der Körper kann nicht unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt werden, sondern verpufft beim Erhitzen augenblicklich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	57.5	57.3 pCt.
H_6	6	4.1	4.4 »
N_4	56	38.4	— »
	146	100.0	

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung $C_7H_6N_4$ und ihre Constitution ist:



Sie besitzt nur schwache basische Eigenschaften, löst sich in concentrirten Säuren auf, wird aber beim Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Das Chloroplatinat bildet kleine, gelbe Blätter, die indessen leicht zersetzt werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1885.

---

565. Otto N. Witt: Ueber eine einfache Methode zur Darstellung von Azokörpern.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während wir für die Bereitung hydroxylirter und amidirter Azoverbindungen die bequemen und quantitativ verlaufenden Methoden von Griess besitzen, sind wir für die Darstellung anderer Azoverbindungen fast ausschliesslich auf die Reduction der entsprechenden Nitrokörper angewiesen. Die älteste von Zinin angegebene Methode, Einwirkung alkoholischer Kali- oder Natronlauge führt nur in vereinzelten Fällen zum Ziel. Die von Klinger angegebene Verbesserung derselben ist vortrefflich, aber nur bei in Alkohol löslichen Nitroverbindungen verwendbar. Besser gelangt man mit Natriumamalgam zum Ziele, doch ist es schwer, den richtigen Endpunkt der Reaction zu treffen. Endlich existirt noch ein auf die Anwendung von Zinkstaub und Natronlauge begründetes Verfahren, welches ebenfalls nicht gerade bequem genannt werden kann, insofern die Trennung des gebildeten Azokörpers aus der breiförmigen Reactionsmasse nur durch wiederholte Extraction derselben mit Alkohol möglich ist. Unter diesen Umständen erscheint die Mittheilung eines einfachen Verfahrens von allgemeiner Anwendbarkeit als nicht überflüssig.

Dasselbe beruht auf der Verwendung von Zinnoxydulnatron als Reductionsmittel. Eine der umzuwandelnden Menge des Nitrokörpers äquivalente Menge Zinnchlorür wird abgewogen, in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Natronlauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung lässt man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf den Nitrokörper einwirken. Ist derselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es, ihn mit den Zinnoxydulnatronlösung zu schütteln. Ist er in Alkohol löslich, so kann man seine alkoholische Lösung eintragen und bekommt alsdann durch die feine Vertheilung, in der er sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduction. Handelt es sich endlich um Nitrosulfon-

säuren, so mischt man die wässrige Lösung ihrer Salze mit dem Reductionsmittel. Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich indessen mit den Kaliumsalzen und mit Zinnoxydulkali zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser krystallisiren als die Natriumsalze.

Gewöhnlich krystallisirt dann das betreffende Salz beim Erkalten ohne Weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure aus, verdampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation, und trennt eventuell schliesslich noch den Azokörper vom Kaliumcarbonat durch wässrigen Alkohol.

Diese Methode wurde durch Darstellung von Azobenzol, Azopara- und Orthotoluol, Azobenzoldisulfosäure und Azoorthotoluoldisulfosäure auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Nur zur Bereitung von Azonaphtalin hat sich dieselbe ebenso wie alle anderen bisher bekannten directen Methoden ungeeignet erwiesen.

Herrn Dr. G. Ebert, der mir bei der Ausarbeitung dieser Methode behülflich gewesen ist, sage ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank.

Charlottenburg, Organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

---

566. Richard Möhlau: Zur Kenntniss der Indophenole und Indoaniline.

[II. Mittheilung.][1)]

[Aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]

(Eingegangen am 10. November.)

Nach den Untersuchungen von Bindschedler, Caro, Nietzki und Witt liefert bekanntlich die gemeinsame Oxydation von Paradiaminen und Paraamidophenolen einerseits und von Aminen und Phenolen andererseits eine grosse Zahl von Farbstoffen, welche theils der Safranin-, theils der Indophenol-Indoanilingruppe angehören, theils aber als Zwischenproducte auftreten, die, mehr oder weniger unbeständiger Natur, unter geeigneten Bedingungen in Glieder der einen oder anderen Farbstoffreihe überführbar sind.

---

1) I. Mittheilung diese Berichte XVI, 2843. Bezüglich der Nomenclatur vergl. auch V. v. Richter, Organische Chemie, IV. Aufl., S. 654.

So giebt nach Nietzki das blaue Oxydationsproduct aus Paraphenylendiamin und Anilin, das Phenylenblau, beim Erhitzen in Gegenwart von Anilinsalz Phenylensafranin, Bindschedler's Dimethylphenylengrün bei der gemeinsamen Oxydation mit Anilin Tetramethylphenylensafranin, Witt's Toluylenblau beim Kochen seiner wässrigen Lösung das safraninartige Toluylenroth.

Diesen die Bildung von Safraninen bewirkenden Reactionen können solche gegenübergestellt werden, welche die Entstehung von Indophenolen und Indoanilinen veranlassen.

Zur Begründung dessen sei zunächst an eine Umsetzung erinnert, deren ich vor einigen Jahren [1]) andeutungsweise gedachte, indem ich die Blaufärbung des Dimethylphenylengrüns bei seiner Vereinigung mit Alkalien auf die

Bildung von Phenolblau

zurückführte. Die genauere Untersuchung hat die Berechtigung dieser Angabe dargethan.

Fügt man zu 10 Theilen Dimethylphenylengrün (Chlorzinkdoppelsalz), in 500 Theilen Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur 10 Theile Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.4, so nimmt die Lösung eine blaue Farbe an und es scheiden sich aus ihr blaue Flocken ab. Behufs Isolirung des Phenolblaus habe ich es zweckmässig gefunden, der Reactionsflüssigkeit alsbald 150 Theile einer 10procentigen Traubenzuckerlösung zuzugeben und bis zum Sieden zu erwärmen. Dabei entwickelt sich Dimethylamin in reichlicher Menge und schliesslich wird eine röthlich gefärbte Lösung erhalten, welche schnell abgekühlt und von ausgeschiedenem Zinkoxyd abfiltrirt, sich in Berührung mit Luft unter Sauerstoffabsorption energisch bläut. Durch das Einleiten eines Luftstromes wird dieser Oxydationsprocess unterstützt. Zugleich scheidet sich das Phenolblau zunächst harzig, dann krystallinisch ab. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 70 pCt. der theoretischen.

Aus siedendem Wasser krystallisirt das Phenolblau in stahlblauen, glänzenden, nadelförmigen Prismen, welche bei 100^0 [2]) getrocknet, wobei sie sich etwas dunkler färben, wasserfrei sind. Aus Alkohol werden ausgebildete, prismatische, bronceglänzende Krystalle erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2855.

[2]) Wird die Verbindung dieser Temperatur längere Zeit ausgesetzt, so verändert sie sich; man erkennt dies leicht daran, dass sie sich nun nicht mehr in Alkohol löst. Verschiedene Analysen deuten darauf hin, dass bei längerem Kochen der wässrigen Lösungen eine theilweise Reduction des Phenolblaus eintritt.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	74.34	74.12 pCt.
H	6.19	6.66 »

Von verdünnter und concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen; die Lösungen halten sich in der Kälte ziemliche Zeit unverändert, erwärmt werden sie schnell zersetzt, indem die blaue Farbe durch Violett in ein mattes Rosa übergeht oder Farblosigkeit eintritt. Bewirkt man die Zersetzung mittelst einer zur Lösung eben hinreichenden Menge mässig concentrirter Schwefelsäure, so krystallisiren beim Erkalten blassgelbe Nädelchen von Chinon aus, während Dimethylparaphenylendiamin gelöst bleibt.

Was die Bildungsweise des Phenolblaus aus dem Dimethylphenylengrün anbetrifft, so findet dieselbe ihr Analogon in derjenigen des Dimethylthionolins [1]) aus der Methylenblaubase. Man darf annehmen, dass zunächst die Base des Dimethylphenylengrüns entsteht, welche unter Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau liefert.

$$N\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl \end{cases} + NaOH = N\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2OH \end{cases} + NaCl$$

Dimethylphenylengrünchlorid — Dimethylphenylengrünbase.

$$N\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2OH \end{cases} = N\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . O \end{cases} + HN(CH_3)_2$$

Dimethylphenylengrünbase — Phenolblau.

Das Auftreten von Dimethylamin bei der Reaction wurde besonders nachgewiesen, indem dasselbe in Salzsäure aufgefangen und durch Zugabe von Platinchlorid, Eindampfen und Reinigen in das in goldgelben, glänzenden Prismen krystallisirende Platindoppelsalz verwandelt wurde.

Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet für $[HN(CH_3)_2 . HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	38.99	39.03 pCt.

Bildung von Chinonphenolimid.

Wird die eben beschriebene Operationsweise bei der Phenolblaubildung derartig abgeändert, dass man eine grössere Menge Natronlauge anwendet und die Reactionsflüssigkeit vor Zugabe der Trauben-

[1]) A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 230, 169.

zuckerlösung zum Sieden erhitzt, im Uebrigen aber wie angegeben verfährt, so enthält das Filtrat nach Abscheidung des Phenolblaus ausser Spuren desselben auch das blaue Natriumsalz des Chinonphenolimids ist.

Das gleichzeitige Auftreten des letzteren neben Phenolblau bei dessen Entstehung aus dem Dimethylphenylengrün lässt sich derjenigen des Thionols aus der Methylenblaubase an die Seite stellen.

$$N\begin{cases} C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2OH \end{cases} + H_2O = N\begin{cases} C_6H_4 \,.\, OH \\ C_6H_4 \,.\, O \end{cases} + 2\,HN(CH_3)_2.$$

Dimethylphenylengrünbase — Chinonphenolimid

Es lässt sich ferner leicht zeigen, dass auch Phenolblau unter dem Einflusse der Alkalihydroxyde in Chinonphenolimid verwandelt wird.

Fügt man zu einer gesättigten, siedenden, wässrigen Lösung von Phenolblau etwas Natronlauge, so springt unter Dimethylaminentwicklung alsbald die Farbe durch Violett in Roth bezüglich Rosa um[1]). In der Kälte und bei Zutritt von Luft stellt sich wieder Blaufärbung her; aber die Lösung zeigt nun nicht mehr die Eigenschaften derjenigen des Phenolblaus, sondern des Chinonphenolimids, welches gemäss der Gleichung:

$$N\begin{cases} C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \,.\, O \end{cases} + H_2O = N\begin{cases} C_6H_4 \,.\, OH \\ C_6H_4 \,.\, O \end{cases} + HN(CH_3)_2$$

Phenolblau — Chinonphenolimid

entstanden ist. Seine neue Bildungsweise liefert zugleich ein weiteres Argument für die Richtigkeit der ihm zuertheilten Formel.

Auf einen Vorgang ähnlicher Art wie die vorstehend behandelten lässt sich auch die

Bildung von α-Naphtolblau

bei folgender Verfahrungsweise zurückführen.

Werden 32.5 Theile (1 Mol.) salzsaures Nitrosodimethylanilin in 2500 Theilen Wasser gelöst mit der nöthigen Menge Zinkstaub reducirt und wird die vom überschüssigen Zink abfiltrirte und mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit 31 Theilen (1 Mol.) salzsaurem α-Naphtylamin, in 500 Theilen Wasser gelöst, versetzt, so scheidet die gelb gefärbte, kalte Lösung bei der allmählichen Vereinigung mit

---

[1]) Ob dieser Farbenwechsel auf die Bildung eines Hydroxylaminderivates (vergl. diese Berichte XVI, 2846) oder von Leukochinonphenolimid zurückzuführen ist, war nicht zu constatiren.

einer solchen von 30 Theilen Kaliumbichromat in 500 Theilen Wasser einen blauen, flockigen Niederschlag (ca. 40 Theile) ab, welcher durch Filtration gesammelt und durch häufiges Auswaschen mit Wasser vorläufig gereinigt wird.

Derselbe ist chromhaltig und besteht aus zwei Körpern, dem α-Naphtolblau und einer blauen Farbbase[1]), welche sich in Säuren leicht mit rother Farbe löst und aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder in blauen Flocken gefällt wird. Da letztere Substanz im Gegensatze zum α-Naphtolblau keine alkalilösliche Leukoverbindung bildet, so lässt sich eine Trennung beider beispielsweise in der Art bewirken, dass man die Farbpaste mit 500 Theilen Wasser, 50 Theilen Natronlauge vom specifischen Gewichte 1.4 und 100 Theilen einer 10 procentigen Traubenzuckerlösung mischt, einige Zeit auf 80° erwärmt und filtrirt. Das abgekühlte Filtrat absorbirt lebhaft Sauerstoff unter Blaufärbung, welche das Einleiten eines Luftstromes wesentlich begünstigt; zugleich scheidet sich das α-Naphtolblau krystallinisch ab.

Es wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und in blauvioletten, bronceglänzenden, zackigen Krystallen erhalten, welche bei der Analyse die Formel $C_{18}H_{16}N_2O$ bestätigende Zahlen lieferten.

	Berechnet	Gefunden
C	78.26	78.11 pCt.
H	5.80	6.22 »

Die völlige Identität mit dem nach anderen Methoden entstehenden α-Naphtolblau wurde durch eingehende Vergleichung ausser allen Zweifel gesetzt.

Das α-Naphtolblau ist wie das Phenolblau in Alkohol leichter löslich als in Aether, in Wasser dagegen gänzlich unlöslich. Von Essigsäure und von Mineralsäuren wird es mit gelber Farbe aufgenommen und durch letztere in der Kälte alsbald in α-Naphtochinon und Dimethylparaphenylendiamin gespalten.

Man sollte erwarten, dass die gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α-Naphtylamin zum α-Naphtylaminblau führen würde.

---

[1]) Nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. A. Schlieper, welchem ich vor zwei Jahren eine Probe davon übersandte, scheint dieser Farbstoff ein brauchbares Baumwollenblaugrau und seines reinen Tones und seiner leichten Application halber speciell als Ueberdruckfarbe über fertige Sachen technisch verwendbar zu sein. Ich habe von seiner genaueren Untersuchung Abstand genommen, da sich die Herren Nietzki und Witt dieses Arbeitsgebiet inzwischen reservirt haben.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\ NH_2\end{array}\right. + C_{10}H_7\,.\,NH_2 + O_2$$

$$= N\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\\ C_{10}H_6\,.\,NH\end{array}\right. + 2\,H_2O$$

α-Naphtylaminblau.

Es scheint jedoch, dass selbiges noch unbeständigerer Natur ist als das Lauth'sche Violett oder Thionin, welches durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Ammoniak in Thionolin[1]) übergeht, und diesem analog sich im Augenblicke der Bildung in *α*-Naphtolblau verwandelt.

$$N\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\\ C_{10}H_6\,.\,NH\end{array}\right. + H_2O = N\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\\ C_{10}H_6\,.\,O\end{array}\right. + NH_3$$

α-Naphtylaminblau — *α*-Naphtolblau

In der That enthalten die Ablaufwässer von der Blaudarstellung nicht unbeträchtliche Mengen von Ammoniak.

Indem ich hiermit zugleich weitere Beweise für die Richtigkeit der seiner Zeit ausgesprochenen Vermuthung, dass Phenolblau als Chinondimethylanilenimid und *α*-Naphtolblau als *α*-Naphtochinondimethylanilenimid aufzufassen sei, erbracht zu haben glaube, sei noch gestattet, auf die nun in mehreren Fällen beobachtete bemerkenswerthe Leichtigkeit hinzuweisen, mit welcher der zum Stickstoff in Parastellung befindliche Dimethylaminrest unter dem Einflusse des Alkalihydroxydes durch Hydroxyl bezüglich Sauerstoff ersetzt wird. Das Nitrosodimethylanilin verwandelt sich in Nitrosophenol, das Tetramethylthioninhydroxyd (Methylenblaubase) in Dimethylthionolin (Methylenviolett) und in Thionol, das Dimethylphenylengrün in Phenolblau und in Chinonphenolimid, und auch das Trichlorchinondimethylanilenimid entwickelt Dimethylamin, um scheinbar das entsprechende Trichlorchinonphenolimid zu bilden und damit eine weitere directe Beziehung zwischen der Indophenol- und der Indoanilinreihe zu vermitteln.

---

[1]) A. Bernthsen, loc. cit.

567. W. Staedel und O. Hölz: Zur Kenntniss des käuflichen Xylidins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Darmstadt.]
(Eingegangen am 9. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns, gelegentlich einer Mittheilung über Brom- und Jodhydrate aromatischer Basen, zwei aus käuflichem Xylidin darstellbare, durch ihre Krystallisation ausgezeichnete Xylidinbromhydrate erwähnt[1]). Das eine wurde in nadelförmigen Krystallen erhalten und als das Salz des α-Amido-*m*-xylols (1. 3. 4) betrachtet, weil die sehr schön krystallisirende Acetverbindung der in demselben enthaltenen Base bei 127^0 schmolz. Das andere Bromhydrat krystallisirte in wohlausgebildeten, rhombischen Tafeln oder Säulen; es wurde als wahrscheinlich bezeichnet, dass dieses ein Salz des *a*-Amido-*o*-xylols (1. 2. 4) sei, da die entsprechende Acetverbindung bei 129—130^0 schmolz.

Sorgfältige Untersuchungen haben nun ergeben, dass die nadelförmigen Krystalle nicht einheitlich, sondern ein Gemisch der Bromhydrate aus Amido-*m*-xylol und Amido-*p*-xylol, während die rhombischen Tafeln oder Säulen das völlig reine Bromhydrat des *as*-Amido-*m*-xylols waren.

Nicht aus allen Sorten käuflichen Xylidins, welche wir verarbeitet haben, konnten wir gute Ausbeuten an rhombischen Tafeln oder Säulen erhalten, einzelne gaben uns fast ausschliesslich die Nadeln des Salzgemisches, welches durch Krystallisation allein fast nicht zu zerlegen war. Wenn man käufliches Xylidin nach der vor Jahren von A. W. Hofmann gegebenen Vorschrift[2]) in Nitrat verwandelt, so erhält man neben dem, vergleichsweise schwer löslichen Nitrat des *as*-Amido-*m*-xylols, und zwar aus dessen Mutterlaugen, ein Xylidin, welches durch Ueberführung in Bromhydrat hauptsächlich die nadelförmigen Krystalle des oben erwähnten Salzgemisches liefert. Aber auch das für ganz rein gehaltene, zuerst auskrystallisirende Nitrat scheint nicht ganz rein zu sein, denn nach Ueberführung in Bromhydrat erhält man auch aus diesem neben grösseren Mengen rhombischer Tafeln oder Säulen immer noch Nadeln des beschriebenen Salzgemisches.

Das käufliche Xylidin scheint zum grössten Theil aus *as*-Amido-*m*-Xylol (1. 3. 4) zu bestehen und abgesehen von Homologen hauptsächlich noch Amido-*p*-xylol zu enthalten. Diese beiden Xylidine sind durch unsere, im Nachstehenden beschriebenen Versuche im käuflichen

[1]) Diese Berichte XVI, 28.
[2]) Diese Berichte IX, 1292.

Xylidin nachgewiesen und befinden wir uns in dieser Beziehung in vollkommener Uebereinstimmung mit E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel, nach deren jüngster Mittheilung[1]), ausserdem auch bezüglich des Amido-*p*-xylols mit Nietzki[2]).

Käufliches Xylidin wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt, die zwischen 212 und 215^0 siedenden Antheile in Sulfate verwandelt und diese aus Wasser umkrystallisirt. Sämmtliche Krystallisationen führten wir dann einzeln durch Zersetzung mit Brombaryum in Bromhydrate über und erhielten aus allen Gemische der nadelförmigen und tafel- oder säulenförmigen Krystalle, welche schliesslich durch sorgfältiges Auslesen von einander getrennt wurden. Aus beiden Arten von Bromhydraten wurden durch Barythydrat die Basen in Freiheit gesetzt.

a-Amido-*m*-xylol [*a*-*m*-Xylidin], $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}H_2$.

Dieses Xylidin siedet bei 211.5—212.5^0; sein Bromhydrat bildet prachtvolle, wohlausgebildete, rhombische Tafeln oder Säulen [Krystallbeschreibung von Bertram[3])], sein Chlorhydrat ziemlich schwer lösliche Blättchen oder Tafeln mit $^1/_2$ Molekül Krystalwasser, sein Sulfat fast würfelförmige Krystalle mit $4^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, sein Oxalat lange, wohlausgebildete Säulchen. Die Acetverbindung krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schönen Nadeln oder Säulen und schmilzt bei 129—130^0; die Phtalylverbindung (durch Erhitzen des Xylidins mit Phtalsäureanhydrid erhalten) krystallisirt aus Weingeist, in welchem sie schwer löslich ist in glänzenden Prismen, welche bei 157—158^0 schmelzen.

Ueberführung des *a*-*m*-Xylidins in *m*-Xylol. Vermischte man die Base mit molekularen Mengen von Amylnitrit, so trat alsbald lebhafte Gasentwicklung und Erwärmung ein, die Masse wurde schliesslich rothbraun; hörte die Gasentwicklung auf, so war es nur nöthig, eine kurze Zeit gelinde zu erwärmen, um die Reaction zu Ende zu bringen. Die Reactionsmasse wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und alsdann das ungelöst bleibende mit Wasserdampf abgetrieben. Das ölige Destillat wurde mit concentrirter Schwefelsäure eine kurze Zeit geschüttelt, zur Entfernung der Amylverbindungen, hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Es siedete zum grössten Theil bei 135—138^0. Die bei dieser Temperatur im Destillationsgefäss zurückbleibende Masse wurde nicht weiter unter-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2664.

[2]) Siehe dessen Mittheilung: Diese Berichte XIII, 470.

[3]) Inauguraldissertation, Göttingen 1882, 19, auch Beibl. z. Ann. Phys. Chem. 1882, 779.

sucht; ihre Menge war gering und ihr Aussehen nicht zur Untersuchung einladend. Sie enthielt wohl, entsprechend den Beobachtungen von A. W. Hofmann[1]) u. a. den Amyläther des Xylenols. Die bei 135—138° überdestillirte Substanz hatte den Geruch nach Xylol, löste sich nicht in Wasser und nicht in Alkalien. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte sie reine Isophtalsäure, welche an ihrem charakteristischen Verhalten bei der Krystallisation aus heissem Wasser, an ihrem hohen Schmelzpunkt und ihrer Sublimirbarkeit erkannt wurde. Die Ausbeute an *m*-Xylol war bei diesen Versuchen nicht immer gleich gut. Einmal erhielten wir aus 20 g Xylidin 13 g *m*-Xylol (Siedp. 135—138°), bei anderen Versuchen jedoch nur 7—10 g.

a-Oxy-*m*-xylol [*a*-*m*-Xylenol], $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{O}H$.

20 g *a*-*m*-Xylidin wurden in 16 g Schwefelsäure, mit 300 g Wasser verdünnt, gelöst und hierzu 12 g Natriumnitrit in der Kälte gegeben; hierauf wurde Wasserdampf eingeleitet und das Reactionsproduct überdestillirt. Dasselbe bildete ein hellgelbes Oel, welches durch Ausschütteln des wässerigen Destillates mit Aether vollständig gewonnen wurde.

Nach dem Trocknen wurde es destillirt, wobei der grösste Theil bei 198—199° überging. Diese Menge betrug 13 g (also 62 pCt. der theoretischen Ausbeute); sie erstarrte in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur fest blieb. Nach dem Abpressen der Krystalle wurde die Masse noch einmal destillirt, sie siedete jetzt bei 216.5° (Th. i. D.) und erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu schönen, nadelförmigen Krystallen, welche bei 27—28° schmolzen. Das Xylenol löst sich in Wasser nur wenig, seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue, jedoch nicht sehr intensive Färbung; dieselbe schlägt auf Zusatz von Alkohol in Grün um. Die alkoholische Lösung des Xylenols giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensiv grüne Färbung, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser in ein blasses Blau übergeht. Es sind dieses die Farbenreactionen, welche O. Jacobsen[2]) als für das »flüssige *m*-Xylenol« charakteristisch beschreibt, während er den Siedepunkt dieses flüssigen Xylenols bei 211.5° fand.

Aus dem oben geschilderten, mit keinem der bisher beschriebenen Xylenolen identischen Körper, dem wir auf Grund seiner Bildung aus *a*-*m*-Xylidin, sowie der weiter unten beschriebenen Versuche die oben

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1917.

[2]) Diese Berichte XI, 24.

gegebene Formel zuerkennen, wurde durch Bromiren ein aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 69—70° schmelzendes Bromproduct und durch Acetyliren (mittelst Acetylchlorid) ein bei 218—220° siedendes, farbloses, flüssiges Acetylderivat dargestellt.

Oxydation des *a*-*m*-Xylenols [1]). 3 g des Xylenols wurden mit 10 g Kalihydrat in einem Silbertiegel so lange geschmolzen, bis die obenauf schwimmende Schicht (Xylenolkalium) verschwunden war; die Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt. Der ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit kohlensaurem Natrium die Säuren entzogen und letztere hierauf durch Schwefelsäure aus der alkalischen Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefällt. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auswaschen so lange mit Wasser gekocht, bezw. destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Eisenchlorid keine violette Färbung mehr gab. Das wässerige Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und die dann zurückbleibende Säure aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Dieselbe schmolz bei 148°, gab in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensive, blauviolette Färbung, war demnach *a*-*m*-Oxytoluylsäure, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3 . C\overset{3}{O}OH . \overset{4}{O}H$.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure ging leider verloren.

Amido-*p*-xylol [*p*-Xylidin].

Die oben beschriebenen nadelförmigen Krystalle des aus käuflichem Xylidin dargestellten Bromhydrats sind, wie bereits angegeben, ein Gemisch und zwar wahrscheinlich nur der Salze eines *m*-Xylidins und des *p*-Xylidins, die daraus dargestellte Base giebt nämlich einerseits mit Amylnitrit ein Gemisch von *m*-Xylol und *p*-Xylol, andererseits bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure reichliche Mengen von Phloron [*p*-Xylochinon]. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen, bezüglich deren Gewinnung wir auf das oben beim *a*-*m*-Xylidin Gesagte verweisen, waren stets sehr klein, doch erhielten wir durch Oxydation derselben mittelst Kaliumpermanganat eine nicht unzersetzt schmelzende Säure, welche theilweise in heissem Wasser löslich war; die wässerige Lösung schied beim Erkalten feine Nadeln aus. Wir sind geneigt, die durch Oxydation erhaltene Substanz für eine Mischung von Iso- und Terephtalsäure zu halten. Die uns zur Verfügung stehenden Mengen waren zu klein, um eine Trennung beider Säuren zu versuchen. Wenn somit dieser Versuch es nur wahrscheinlich macht, dass das als Ausgangsmaterial angewandte Xylidin eine Mischung von *m*- und *p*-Xylidin war, so ist die An-

[1]) Siehe auch O. Jacobsen, diese Berichte XI, 374.

wesenheit letzterer Base durch die reichliche Bildung von Xylochinon daraus sicher erwiesen. Das von uns erhaltene Xylochinon, sowie sein Hydroderivat stimmen in jeder Beziehung mit dem von Nietzki[1]) und von Carstanjen[2]) unter diesen Namen beschriebenen Körpern überein. Im Nachfolgenden seien einige Abkömmlinge des Hydroxylochinons beschrieben.

Dibenzoylhydroxylochinon, $C_6H_2(CH_3)_2(OCOC_6H_5)_2$, entsteht leicht beim Uebergiessen von Hydroxylochinon mit Benzoylchlorid; vom unzersetzten Benzoylchlorid trennt man es durch kochendes Wasser, welches nur ersteres aufnimmt; schliesslich wird es aus Weingeist umkrystallisirt. Es bildet feine, weisse, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. Trägt man es in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 ein, so löst es sich unter Erwärmung. Die erkaltende Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, der mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt feine, gelbliche, bei 138—139° schmelzende Nädelchen eines Nitroproductes giebt. Wird die Benzoylverbindung mit Brom übergossen, so entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct, eine Bromverbindung, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 145—146°. Das Diäthylhydroxylochinon, $C_6H_2(CH_3)_2(OC_2H_5)_2$, wurde beim Erwärmen von Hydroxylochinon (1 Molekül) mit Kalihydrat (2 Moleküle) und Aethylbromid (2 Moleküle) auf dem Wasserbade im geschlossenen Rohr leicht erhalten. Der Röhreninhalt war fest, wurde in Wasser gegossen und das ungelöst bleibende aus Weingeist umkrystallisirt. Der Aether bildet glänzende, weisse Blättchen mit Pfeffermünze ähnlichem Geruch und vom Schmelzpunkt 105—106°.

Aus den Basen des nadelförmig krystallisirenden Bromhydrates haben wir durch Acetanhydrid eine Acetverbindung in sehr schönen Krystallen erhalten, welche bei 127° schmolz, jedoch noch nicht rein zu sein schien. Ihr Schmelzpunkt liess sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeiste wohl etwas in die Höhe rücken, die Substanz zeigte aber immer nicht das Verhalten völlig reiner Körper. Auch durch Zersetzung dieser Basen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure konnten wir stets nur ein flüssiges, selbst in starker Kälte nicht erstarrendes Xylenol erhalten.

Als Resultat unserer Versuche können wir, obgleich dieselben noch nicht zum Abschluss gelangt sind, mit Bestimmtheit angeben, dass das käufliche Xylidin ausser dem bereits von A. W. Hofmann

[1]) loc. cit.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2], 23, 421.

sicher darin nachgewiesenen *a*-*m*-Xylidin (1. 3. 4) noch *p*-Xylidin enthält, dass die Acetverbindung des ersteren bei 129—130° schmilzt, nicht wie früher allgemein angegeben wurde bei 127°, dass ferner das diesem Xylidin entsprechende *m*-Xylenol nicht, wie O. Jacobsen mehrfach angegeben hatte, flüssig, sondern schön krystallisirbar ist und bei 27—28° schmilzt.

Zur Veröffentlichung dieser unserer noch unfertigen Untersuchungen sind wir durch die jüngsten Mittheilungen von E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel im 14. Hefte dieses Jahrganges veranlasst worden, welche letzteren durch unsere Veröffentlichung theils bestätigt, theils ergänzt werden. Wir beabsichtigen nunmehr nur noch die Untersuchung des neuen *m*-Xylenols fortzusetzen, sowie einige Abkömmlinge des Xylochinons näher zu studiren.

---

568. Ad. Claus und M. Knyrim: α-Naphtol-β-sulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Dass ausser der zuerst von Schäffer dargestellten, später von Claus und Oehler als α_1-α_2-Derivat bestimmten α-Naphtolsulfonsäure aus dem α-Naphtol noch eine andere Monosulfonsäure erhalten werden kann, ist von H. Baum vor einigen Jahren entdeckt worden. Nach dem von ihm eingereichten Patentgesuch, welches jedoch später wieder zurückgezogen wurde, also nicht weiter bekannt geworden ist, wird diese zweite Sulfonsäure des α-Naphtols dadurch erhalten, dass man die Sulfonirung in Eisessiglösung bei einer unterhalb 75° C. liegenden Temperatur ausführt. — Auf Anfrage von Hrn. Knyrim hat Hr. Baum auf eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes verzichtet, und so haben wir die eingehendere Untersuchung dieser neuen Säure, zumal sie in den Kreis einer Anzahl anderer Untersuchungen sehr gut passte, ausgeführt.

Bei dem Sulfoniren des α-Naphtols unter den genannten Versuchsbedingungen entstehen stets wenigstens 2 Sulfonsäuren, deren Trennung am einfachsten durch Darstellung der Barytsalze oder Bleisalze geschieht. Ob den bei der fractionirten Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibenden, leicht löslichen Salzen nur die bekannte α-Naphtol-α-sulfonsäure zu Grunde liegt, oder ein Gemenge derselben

mit einer dritten α-Naphtolsulfonsäure, darüber werden soeben von Hrn. Linke Untersuchungen ausgeführt; die beim Erkalten der heissen Salzlösungen zuerst ausfallenden Krystallblättchen repräsentiren das Baryt- resp. das Bleisalz der neuen α-Naphtol-β-sulfonsäure.

Die freie Säure ist sehr wenig beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer, auch verdünnten, wässerigen und alkoholischen Lösungen unter Abscheidung von α-Naphtol. Aus der alkoholischen Lösung werden nicht, wie es von Volz für die β-Naphtol-β-sulfonsäure nachgewiesen ist, Naphtoläther erhalten. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und langsames Eindunsten der wässerigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure haben wir die Säure als eine aus feinen, langen Nadeln bestehende, krystallinische, zerfliessliche Masse dargestellt; sie schmilzt bei 90^0 C. (uncorr.).

Auch die Salze scheinen anhaltendes Einkochen ihrer Lösungen nicht ohne Zersetzung (Abscheiden von α-Naphtol) zu vertragen, wenigstens konnte aus einer ganz verdünnten Lösung des Bleisalzes dieses durch Eindampfen nicht gewonnen werden; es hatte sich schliesslich vollständig in α-Naphtol, schwefelsaures Blei und Schwefelsäure zerlegt.

Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich. Ersteres krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättchen, letzteres in farblosen Nädelchen; beide nehmen, ebenso wie die freie Säure, am Licht und an der Luft bald eine bräunliche Färbung an. Bei der Metallbestimmung des bei 100^0 C. getrockneten Natriumsalzes wurden erhalten 9.89 und 9.84 pCt. Natrium.

Die Formel $Na . C_{10}H_7O . SO_3$ verlangt 9.4 pCt. Natrium.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, ebenso in heissem Alkohol; aus heissem Wasser krystallisirt es in farblosen Blättchen, deren Zusammensetzung der Formel

$$Ba . (C_{10}H_7O . SO_3)_2 + H_2O$$

entspricht.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.01	2.99 pCt.
Ba	23.4 [1])	23.5 » [1])
S	10.7 [1])	10.97 » [1])

Das Bleisalz ist gleichfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$Pb . (C_{10}H_7O . SO_3)_2 + H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.03	2.68 pCt.
Pb	31.45 [1])	31.70 » [1])

[1]) Auf wasserfreies Salz berechnet.

Um die Beziehung festzustellen, in welche die Sulfongruppe bei der Bildung dieser Säure der α-Naptolhydroxylgruppe gegenüber getreten ist, haben wir die Phosphorsuperchloridreaction, wie sie sich schon bei anderen Naphtolsulfonsäuren für die Ortsbestimmung bewährt hat, angewendet. Dabei ergab sich nun zunächst, als 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül des trockenen Natronsalzes zur Einwirkung gebracht wurde, um das Sulfonchlorid zuerst darzustellen, die auffallende Thatsache, dass das Chlorid dieser Naphtolsulfonsäure nicht erhalten werden kann, sondern dass bei den angeführten Verhältnissen von gleichen Molekülen ein Theil des sulfonsauren Salzes unverändert bleibt, während der andere Theil unter Abspaltung der Sulfongruppe einer weitergehenden Chlorirung anheimfällt! Und das ist nicht nur der Fall, wenn die beiden Ingredienzien für sich auf 60—70° C. erhitzt werden, sondern auch, wenn die Reaction in Chloroformlösung unter Einhaltung einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt wird. Zu den verschiedentlich wiederholten Versuchen wurden je 50 g Natronsalz angewendet; auf diese Menge wurden 150 g Chloroform gegeben und dann 40 g (also etwas weniger als 1 Molekül) Phosphorpentachlorid eingetragen; die Reaction beginnt von selbst unter Erhöhung der Temperatur auf 50° C. und ist, wenn diese Temperatur eingehalten wird, nach Verlauf von 1—2 Stunden beendigt. Der in Chloroform unlösliche Rückstand besteht aus gebildetem Chlornatrium und unverändertem naphtolsulfonsaurem Natron, und zwar konnten durchschnittlich 26—30 g, also etwas mehr als die Hälfte des in Reaction gebrachten Salzes, wiedergewonnen werden; die Chloroformlösung hinterlässt nach dem Eindunsten einen zähflüssigen, an der Luft stark rauchenden Rückstand, aus welchem durch Kochen mit Wasser kaum Spuren von Naphtolsulfonsäure erhalten werden. Während Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure in die wässerige Lösung gehen, hinterbleibt ein fester, krystallisirter, mit Wasserdämpfen destillirbarer Körper, der als Dichlornaphtol festgestellt wurde.

Zur Darstellung des Dichlornaphtols wendet man auf 1 Molekül des α-naphtol-β-sulfonsauren Salzes 2 Moleküle Pentachlorid, oder noch besser $2^1/_2$ Moleküle an, und lässt die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° C. im Oelbade verlaufen. Steigt die Temperatur höher, so erleidet man in Folge der Bildung verharzter Massen Verluste, und das Gleiche ist auch der Fall, wenn man zu grosse Mengen für eine Operation auf einmal in Arbeit nimmt. — Von gleichzeitig bei der Reaction fast immer entstehendem Trichlornaphtalin wird das Dichlornaphtol durch Ueberführung in die Natriumverbindung getrennt; aus dieser wird es durch Salzsäure wieder abgeschieden und bildet dann beim Sublimiren weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 101° C. (uncorr.) liegt. In Alkohol, Aether, Chloro-

form, Benzol, Eisessig u. s. w. ist es leicht löslich, von kaltem Wasser wird es nur in geringen Mengen, von heissem Wasser reichlicher aufgenommen; mit Natriumcarbonat bildet es beim Kochen, und auch schon in der Kälte nach längerem Stehen, das leicht lösliche Natriumsalz; beim Kochen mit Aetzbarytlösung wird es gleichfalls unter Bildung des leicht löslichen Barytsalzes gelöst.

Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O$		Gefunden
C	56.33	55.91 pCt.
H	2.81	3.05 »
Cl	33.33	32.98 »

Durch Phosphorpentachlorid wird das Dichlornaphtol bei etwa 140° C. leicht in Trichlornaphtalin verwandelt, geringe Mengen desselben werden auch schon bei niedererer Temperatur gebildet, wie denn auch bei der Reaction von Chlorphosphor auf α-Naphtol-β-sulfonsäure in Chloroformlösung in der Regel Spuren dieses Trichlorids erhalten werden. Die beste Ausbeute an Naphtalintrichlorid erhält man, wenn 1 Molekül des sulfonsauren Salzes mit 4 Molekülen Pentachlorid auf 130—140° C. erhitzt werden. Nach dem Reinigen — durch Waschen mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol u. s. w. — bildet dasselbe, aus Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln, welche constant bei 90° C. (uncorr.) schmelzen. Es siedet über 360° C. und kann durch Sublimation nur dann in Krystallen erhalten werden, wenn die Dämpfe in eine gut gekühlte Vorlage gelangen. Das Sublimat bildet dann ebenfalls Nadeln mit dem Schmelzpunkt 90° C. In Wasser ist das Trichlornaphtalin unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. löst es sich leicht. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

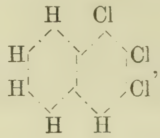
Ber. für $C_{10}H_5Cl_3$		Gefunden
C	51.83	51.78 pCt.
H	2.16	2.41 »
Cl	46.00	46.30 »

In welcher Beziehung dieses Trichlorid einerseits zu dem Trichlornaphtalin von Faust und Saame[1]) (aus α-Chlornaphtalintetrachlorid — Schmp. 81° C.), andererseits zu dem Trichlornaphtalin von Atterberg[2]) (aus α-Nitronaphtalin — Schmp. 90° C.) steht, ob es mit einem derselben identisch ist, oder ob sie, wie am wahrscheinlichsten, alle drei identisch sind, darüber ist Hr. Bueb gegenwärtig mit einer eingehenderen Untersuchung beschäftigt. Für unser Trichlornaphtalin folgt aus den Ergebnissen, welche wir bei der Oxy-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 71.

[2]) Diese Berichte IX, 926.

dation des ihm entsprechenden Dichlornaphtols erhalten haben, mit aller Sicherheit die Constitutionsformel:



also die Stellung α_1-β_1-β_2 für die drei Chloratome; eine Stellung, welche man bis jetzt dem bei 81° C. schmelzenden Trichlorid von Faust und Saame zuzuweisen pflegt.

Durch verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) wird das Dichlornaphtol beim Erhitzen im geschlossenen Rohr 200° C. leicht und vollständig zu Phtalsäure oxydirt: Ein Beweis, dass die Hydroxylgruppe und die beiden Chloratome auf derselben Seite des Naphtalinkernes angelagert sind. — Aus der nach dem Reinigen bei etwa 200° C. schmelzenden, chlorfreien Säure wurde ein Sublimat farbloser, bei 128° C. schmelzender Nadeln erhalten, die durch die folgende Analyse als Phtalsäureanhydrit constatirt wurden:

Berechnet für $C_8H_4O_3$		Gefunden
C	64.86	64.50 pCt.
H	2.70	2.74 »

Die Einwirkung concentrirter Salpetersäure verläuft nicht so glatt, unzweifelhaft entstehen Nitroproducte und andererseits auch substituirte Naphtochinonderivate dabei; ob durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure aus unserem Trichlornaphtalin eine Trichlornitrophtalsäure, wie sie Widmann[1]) aus dem Trichlorid von Faust und Saame erhalten hat, entsteht, darüber behalte ich mir genauere Angaben noch vor.

Die Oxydation des Dichlornaphtols sowohl wie des Trichlornaphtalins durch Chromsäure — in Eisessig- oder Schwefelsäurelösung — erfolgt erst beim Kochen der Lösung und auch nach langem Kochen immer nur unvollständig. Dabei wird aus beiden Verbindungen vornehmlich α-Dichlornaphtochinon gebildet; da dieses jedoch von dem unverändert gebliebenen Trichlornaphtalin, insofern die Löslichkeitsbeziehungen beider ungefähr die gleichen sind, nicht gut getrennt werden kann, so haben wir vor der Hand die Chromsäurereaction nur an dem Dichlornaphtol näher studirt.. — Wird Dichlornaphtol mit der zur Ueberführung in Dichlornaphtochinon nöthigen Menge Chromsäure in Eisessiglösung gekocht, so ist nach einiger Zeit die Reduction der Chromsäure beendet. Während aber ein Theil des primär gebildeten Dichlorchinons zu Phtalsäure weiter

[1]) Jahresberichte 1877, 408.

oxydirt ist, ist andererseits ein entsprechender Theil des Naphtols unverändert geblieben, und wenn man nun durch erneuten Zusatz von Chromsäure die Oxydation weiter treibt, dann erstreckt sich dieselbe weit mehr auf das Chinon als auf das noch vorhandene Naphtol, so dass man schliesslich unter grossem Verlust an dem gewünschten primären Oxydationsproduct dieses doch nicht ganz frei von unzersetztem Naphtol erhält. — Trägt man nach beendeter Oxydation die Eisessiglösung in Wasser ein, so fällt das Gemenge des Dichlornaphtols und des Dichlornaphtochinons in Form von eigelben, klumpigen Massen aus. Durch wiederholtes Behandeln mit kalter, verdünnter Sodalösung lässt sich das erstere ziemlich vollständig entfernen; man behandelt den Rückstand dann noch mit ganz verdünnter Natronlauge so, dass diese eben eine rothe Farbe annimmt, und reinigt weiter durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimation. So wurde ein Präparat gewonnen, das zwar noch nicht ganz genau den Schmelzpunkt des α-Dichlornaphtochinons (189° C.) zeigte — unser Präparat besass den Schmelzpunkt 180° C. (uncorr.) — das aber in allen Eigenschaften sich als solches documentirte. Eine Chlorbestimmung ergab 31.00 pCt. Chlor, während die Formel $C_{10}H_4O_2Cl_2$ 31.2 pCt. Chlor verlangt.

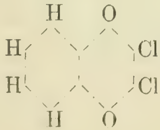
Um jeden Zweifel zu heben, wurde das Anilinderivat durch Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung dargestellt. Hierzu kann man das noch dichlornaphtolhaltige, unreine Dichlornaphtochinon verwenden, da das entstehende Chlornaphtochinonanilid: $C_{10}H_4O_2Cl \cdot NH-C_6H_5$, in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol, aus der heissen Lösung leicht rein auskrystallisirt. — Die durch Sublimation erhaltenen violettrothen Nadeln zeigten sofort den richtigen Schmelzpunkt 202° C. und liessen bei der Analyse finden:

12.36 pCt. Chlor,

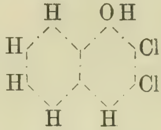
während die angegebene Formel 12.52 pCt. verlangt.

Endlich wurde auch noch durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge und Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure das dem α-Dichlornaphtochinon entsprechende Oxychlornaphtochinon dargestellt und in den charakteristischen, gelben Krystallen erhalten, die nach einmaliger Sublimation den Schmelzpunkt 208° C. ergaben, nach weiterer Reinigung aber zu dem Schmelzpunkt des Oxychlorchinons 215° C. führten.

Mit diesen Bestimmungen ist wohl auf das zweifelloseste festgestellt, dass das erhaltene Oxydationsproduct das α-Dichlornaphtochinon von der Structur:



ist, und damit ist denn auch für das Dichlor-α-naphtol die Stellung β_1, β_2, α nachgewiesen, entsprechend dem Schema:



Für die α-Naphtol-β-sulfonsäure folgt daraus der Schluss, dass die Sulfongruppe in eine β-Stellung derselben Seite des Naphtalinkernes eingetreten ist, an welcher die Hydroxylgruppe des α-Naphtols angelagert ist, ein Schluss, zu dem übrigens auch die Oxydation des Dichlornaphtols zu Phtalsäure direct führen muss, nachdem durch die früheren Untersuchungen über die α-Naphtol-α-sulfonsäure für unsere Säure die Stellung der Sulfongruppe in α_2 ausgeschlossen ist. — Giebt demnach die von uns gewählte Bezeichnung α-Naphtol-β-sulfonsäure auch mit dem β-Zeichen eine Stellungsangabe an, so muss doch noch die Frage, ob diese Stellung β_1 oder β_2 sei, offen gehalten werden.

Neben der Leichtigkeit, mit welcher unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Sulfongruppe durch ein Chloratom eliminirt wird, ist aus den oben beschriebenen Reactionen der α-Naphtol-β-sulfonsäure namentlich die Reaction als bemerkenswerth hervorzuheben, dass in diesem Fall durch Phosphorpentachlorid so leicht bei niederer Temperatur und schon in Chloroformlösung eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor bewirkt wird. Ohne hier zunächst auf eine Erörterung dieser interessanten Thatsache weiter einzugehen, möchte ich nur hervorheben, dass, während durch Phosphorpentachlorid für gewöhnlich nur in höherer Temperatur, über 150^0 C. — also wenn die Dissociation in Chlor und Trichlorid vorausgegangen ist — Chlorsubstitutionen für Wasserstoff bewirkt werden — doch ein Analogiefall bekannt ist, wo ebenfalls in Chloroformlösung und zwar gleichfalls für einen Naphtylrest ein solcher Wasserstoffaustausch gegen Chlor durch Fünffachchlorphosphor bewirkt wird; es ist die von mir und Richter[1]) beobachtete Bildung im Naphtylrest gechlorter Derivate bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylnaphtylphenylamin und Benzoyldinaphtylamin in Chloroformlösung.

Bei der grossen Wichtigkeit, die mir diese auffallenden Reactionserscheinungen für die richtige Auffassung der Constitution des Naphtalins zu besitzen scheinen, bin ich darüber aus, nach weiteren Beispielen ähnlicher Vorgänge zu suchen.

Freiburg, im November 1885.

[1]) Diese Berichte XVII, 1590.

569. Ad. Claus: Notiz zur Darstellung von Propylen aus Glycerin.

(Eingegangen am 10. November.)

Während ich vor einer Reihe von Jahren (diese Berichte IX, 696) angegeben hatte, dass sich die Destillation von Glycerin und Zinkstaub zur Darstellung von Propylen anwenden lasse, hatte Beilstein in einer Notiz (diese Berichte XV, 1498) mitgetheilt, dass es ihm nicht gelungen sei, auf diesem Wege Propylen zu gewinnen. Diese Bemerkung hatte mich schon vor 2 Jahren veranlasst, unsere früheren Versuche wiederholen zu lassen, und dabei haben wir gefunden, dass allerdings beim Arbeiten mit kleinen Mengen — mit weniger als $^1/_2$ kg Glycerin — die Ausbeuten an Propylen minimal ausfallen, und dass erst, wenn grössere Mengen — wie 1 kg Glycerin mit 2 kg Zinkstaub gemischt — zur Reaction gebracht werden, die Ausbeuten an Propylen lohnend werden. Für die Erzielung einer guten Ausbeute kommt es aber auch darauf an, dass das Glycerin genügend concentrirt ist, dass die nöthige Menge Zinkstaub zur Erzeugung eines dicken Breies zugesetzt wird, und dass das Erhitzen, nachdem einmal das erste, starke Aufschäumen überwunden ist, möglichst energisch geschieht.

Wie schon früher erwähnt, bilden sich bei dieser Destillation des Glycerins mit Zinkstaub beträchtliche Mengen von Producten, die sich in den Vorlagen theils zu einer wässerigen Schicht, theils zu einem gelben Oel verdichten. Hr. Westphal[1]) hat seiner Zeit diese Producte näher untersucht und aus denselben ausser Acroleïn und Allylalkohol namentlich zwei Condensationsderivate von der Zusammensetzung: $C_6H_{10}O$ (gegen 140° C. siedend) und $C_{12}H_{20}O_2$ (gegen 200° C. siedend) isoliren können. Was die beiden letzteren Producte anbetrifft, deren Molekulargrössen durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt wurden, so konnte das Erstere von ihnen durch Darstellung des Acetesters (Sdp. 126 — 128° C.) und Ueberführung in das Jodid, C_6H_9J (Sdp. 130—135° C.), als ein Alkohol definirt werden, während aus dem zweiten Product mit der Molekulargrösse $C_{12}H_{20}O_2$ bei der Einwirkung von Acetylchlorid keine Acetverbindung erhalten werden konnte und unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Monochlorid von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{17}Cl$ resultirte. — Beide Verbindungen liefern bei der Oxydation mit Chromsäure neben Kohlensäure nur Propionsäure.

Freiburg i. B., im November 1885.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1877.

570. Ad. Claus und H. Mercklin: Ueber die Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Hydroxylverbindungen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Wir hatten zunächst die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin und Benzol unternommen in der Vermuthung, dass auch die Hydroxylgruppe an der Reaction theilnehmen und durch einen Phenylrest ersetzt werden möchte, so dass als Product ein triphenylirtes Propan entstände. Diese Vermuthung hat der Versuch nicht bestätigt; vielmehr wurden, als zwanzig Gramm Dichlorhydrin mit etwa dem gleichen Gewicht Aluminiumchlorid, indem das letztere in kleinen Quantitäten nach und nach zugegeben wurde, mit einem grossen Ueberschuss von Benzol (etwa 240 g) so lange erhitzt war, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand — nur geringe Quantitäten von harzartigen Producten erhalten, die nicht mit Wasserdämpfen überzutreiben waren. Ein grosser Theil des Dichlorhydrins wurde, nachdem die Reactionsmasse mit Wasser behandelt war, unverändert wieder erhalten. Als wir nach diesen Erfahrungen die Reaction unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel wiederholten, zeigte sich die Erscheinung, dass das Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwickelung klar gelöst wurde, und dass sich beim Erkalten dieser Lösung grosse Krystalle ausschieden. Diese Krystalle, die sich durch ihre Hygroskopicität auszeichnen, wurden vorsichtig gesammelt und mit Schwefelkohlenstoff unter Abschluss von feuchter Luft ausgewaschen. Beim Zusammenkommen mit Wasser erzeugen sie eine sehr lebhafte Reaction, aus der basisches Aluminiumchlorid und nur Dichlorhydrin, ohne dass Benzol oder ein Derivat desselben sich abscheidet, hervorgehen. — Die mit der möglichst gereinigten Substanz ausgeführten Analysen führten zu Zahlen, welche auf eine Verbindung stimmen, die sich aus zwei Molekülen Dichlorhydrin und einem Molekül Aluminiumchlorid durch Austritt von zwei Molekülen Salzsäure ableitet, entsprechend dem Schema:

$$Al_2Cl_4 . (C_3H_5Cl_2O)_2;$$

	Berechnet	Gefunden
Al	11.96	12.96 pCt.
Cl	62.83	62.3 »
C	15.93	15.68 »
H	2.21	3.74 »

Das gefundene Zuviel an Aluminiumchlorid, ebenso wie der zu grosse Befund an Wasserstoff dürften in den Eigenschaften der Verbindung ihre einfache Erklärung finden.

Es wurde nun der Versuch der Einwirkung von Dichlorhydrin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung ohne Gegenwart von Benzol wiederholt, und dabei das gleiche Product erhalten. — Die Analyse eines mit Einhaltung aller nur möglichen Vorsichtsmaassregeln auf diese Weise dargestellten Präparates führten zu folgenden Resultaten: Cl = 62.6, C = 15.57, H = 3.13; während der Aluminiumgehalt wieder um etwa ein Procent zu hoch gefunden wurde.

Es lag nun der Gedanke nahe, auch andere organische Hydroxylverbindungen der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung auszusetzen. Wir haben diese Reactionen zunächst mit Phenol und Resorcin ausgeführt und dabei analoge Verbindungen erhalten. Da diese letzteren aus der heissen Schwefelkohlenstofflösung nicht so wie das Dichlorhydrin-Aluminiumchlorür beim Erkalten auskrystallisiren, so haben wir die Reaction ihrer Darstellung in folgender Weise ausgeführt.

Das Phenol, respective Resorcin, wird in der acht- bis zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, diese Lösung zum Sieden erhitzt und unter lebhaftem Schütteln in kleinen Portionen Aluminiumchlorid eingetragen, bis dasselbe auch nach längerem Digeriren nicht mehr gelöst wird. Auf zwanzig Gramm Phenol wurden so nahezu zwanzig Gramm Aluminiumchlorid verbraucht, während für zwanzig Gramm Resorcin über das doppelte Gewicht Aluminiumchlorid aufgenommen wird.

Die heisse Schwefelkohlenstofflösung wird von dem unveränderten Aluminiumchlorid in ein trocknes Gefäss mit weitem Hals schnell umgegossen, und nachdem das letztere mit einem abwärts gerichteten Chlorcalciumrohr verbunden ist, wird der Schwefelkohlenstoff durch das Chlorcalciumrohr hindurch abdestillirt. Die dabei hinterbleibenden neuen Aluminiumverbindungen werden mit kaltem, vollständig getrocknetem Petroleumäther, in welchem sie so gut wie unlöslich sind, ausgewaschen, um die letzten Spuren der Phenole zu entfernen, und dann in einem trocknen Luftstrom bei niedriger, 30° C. nicht übersteigender Temperatur vorsichtig getrocknet.

Das Product aus Phenol und Aluminiumchlorid stellt, so bereitet, ein graugelbes Pulver dar, welches unverändertem Aluminiumchlorid ähnlich erscheint, sich aber — frisch bereitet — in heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht und vollkommen auflöst. In kaltem Schwefelkohlenstoff ist es weniger löslich, und daher scheidet sich aus der concentrirten heissen Lösung beim Erkalten der grösste Theil, und zwar wieder in derselben Form eines gelben Pulvers, aus.

Beim Zusammenkommen mit Wasser erleidet die Verbindung unter Erzeugung eines zischenden Geräusches und unter lebhafter Wärmeentwickelung sofort Zersetzung, indem sich die Thonerde, resp.

basisches Aluminiumchlorid, ausscheidet und Phenol regenerirt wird. Dieselbe Zersetzung erfolgt langsam beim Liegen an feuchter Luft; unter Entwickelung des Geruchs von Phenol verwandelt sich die Substanz in eine weisse pulverige Masse.

Für die analytische Bestimmung der Thonerde kann diese Zersetzung durch Wasser benutzt werden, wenn man vorsichtig in einem geräumigen Platintiegel zu der abgewogenen Menge Substanz tropfenweise Wasser zugiebt, dann nach Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade zur Trockne dampft und endlich zur Entfernung des Salmiaks und des Phenols glüht.

Bei den Analysen wurden die folgenden Resultate erhalten, wobei zu bemerken ist, dass bei den Verbrennungen keine genauen Wasserbestimmungen zu erzielen waren, da immer geringe Mengen Aluminiumchlorid in das Chlorcalciumrohr sublimiren.

	Berechnet	Gefunden
Al	12.3	13.1 pCt.
Cl	24.2	25.8 »
C	49.1	47.8 »

Es führen diese Zahlen zu der Formel:

$$Al_2Cl_3(C_6H_5 . O)_3,$$

also zu einer Verbindung, die aus einem Molekül Aluminiumchlorid und drei Molekülen Phenol unter Austritt von drei Molekülen Salzsäure entstanden ist.

Allerdings stimmen damit die gefundenen Zahlen nicht genau überein, doch dürften sich bei der grossen Unbeständigkeit der Verbindung und bei den Schwierigkeiten, die sich ihrer Reindarstellung entgegenstellen, kaum präcisere analytische Resultate erwarten lassen.

Die Verbindung von Resorcin und Aluminiumchlorid hinterbleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und nach dem Auswaschen mit Petroläther und Trocknen mit trockner Luft als eine dicke, rothbraune Flüssigkeit, welche bis jetzt nicht sicher in krystallinische Form übergeführt werden konnte; doch scheint dieselbe bei genügend langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure allmählig auch fest zu werden. Sie ist ebenfalls in heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, und scheidet sich aus der heissen, concentrirten Lösung beim Erkalten zum grossen Theil wieder als Oel aus. Mit Wasser zersetzt sie sich noch energischer, als das Triphenolaluminiumchlorür unter knatterndem Geräusch und lebhaften Spritzen, so dass für sie zur Thonerdebestimmung nicht wohl die Zersetzung durch Auftropfen von Wasser in Anwendung gebracht werden kann. Die in einem geräumigen Platintiegel abgewogene Substanz wurde daher durch längeres Stehen in einer Wasserdampf haltigen Atmosphäre der langsamen Zersetzung

überlassen und dann nach vorsichtigem Zusatz von Ammoniak eingedampft und geglüht. Bei den Verbrennungen musste auch hier auf die Wasserbestimmung verzichtet werden.

Das Resorcinaluminiumchlorür entspricht der Formel:

$$Al_2Cl_4 \,.\, C_6H_4O_2,$$

und leitet sich also von einem Molekül Aluminiumchlorid und einem Molekül Resorcin unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure ab.

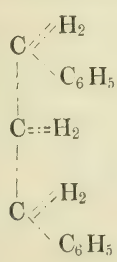
	Berechnet	Gefunden
Al	17.8	17.2 pCt.
Cl	46.7	47.4 »
C	23.7	25.0 »

Auch mit Hydrochinon und Brenzcatechin haben wir die gleiche Reaction bereits in Angriff genommen, und möchten uns vorbehalten, auch andere organische Hydroxylverbindungen, die Naphtole, Thymol, Glycerin etc. in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir das symmetrische Triphenylpropan auf andere Weise, nämlich aus dem Trichlorhydrin, respective Tribromhydrin, dargestellt haben. Dasselbe bildet eine gelbe, dicke Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck erst über 340^0 C. siedet, bei dieser Destillation aber immer Veränderungen erleidet und daher nur im luftverdünnten Raume unverändert destillirt werden kann. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_3H_5(C_6H_5)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	92.64 pCt.	92.21	92.33 pCt.
H	7.36 »	7.35	7.43 »

Mit der näheren Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs sind wir gegenwärtig noch beschäftigt und möchten hier nur noch bemerken, dass bei der Darstellung desselben aus Trichlorhydrin, resp. Tribromhydrin, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Menge das schon bekannte Diphenylpropan: das Dibenzylmethan der Formel:



entsteht. Das bei der fractionirten Destillation von 290—300° C. aufgefangene Product ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}$	Gefunden
C	91.8	91.3 pCt.
H	8.1	8.0 »

Freiburg i./B., im November 1885.

---

571. Ossian Aschan: Ueber *p*- und *o*-Nitroxanilsäure und die Reduction derselben.

(Eingegangen am 11. November.)

Wird Oxanilsäure mit der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure nitrirt, so entsteht fast ausschliesslich die *p*-Nitroxanilsäure. Sie fällt beim Verdünnen der Nitrirungsflüssigkeit mit Wasser als krystallinischer Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. Die *p*-Nitroxanilsäure ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in heissem Wasser, in Alkohol ziemlich löslich und krystallisirt aus Wasser in zolllangen, schwach gelben Nadeln, aus Alkohol in platten, kurzen Prismen. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur entweicht. Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_5 + H_2O$
C	42.10	42.09 pCt.
H	3.51	3.65 »
N	12.28	12.24 »

0.1526 der lufttrocknen Verbindung gab beim Erhitzen auf 110° 0.0121 Wasser, entsprechend 7.92 pCt., während die Theorie 7.89 pCt. erfordert.

Die *p*-Nitroxanilsäure schmilzt bei 210°. Ihre Kali- und Natronsalze sind ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser, das Ammonsalz ist leicht löslich in Alkohol. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt Chlorbaryum das Baryumsalz in unlöslichen Kugeln, das Silbersalz fällt in feinen Nadeln aus.

Durch Reduction der Nitrosäure wird eine Base erhalten, deren Hydrochlorat in glänzenden Blättchen aus der salzsauren Lösung anschiesst. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln. Die freie Base ist durch Uebersättigen der Lösung des salzsauren Salzes

mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether schwer zu erhalten. Eine Platinbestimmung ergab 37.14 pCt., während $C_6H_4(NH_2 . HCl)_2PtCl_4$ 37.56 pCt. erfordert. Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit denen des *p*-Phenylendiamins überein.

Die Reduction der Nitroxanilsäure hatte somit *p*-Phenylendiamin gegeben, die Nitrogruppe steht zu der Imidgruppe in *p*-Stellung.

In den Mutterlaugen der *p*-Nitroxanilsäure wurden indess kleine Mengen einer anderen im Wasser löslicheren Säure gefunden. Die Mutterlaugen werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Das Ammonsalz der neuen Säure scheidet sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden, gelben Nadeln aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Aus der Lösung des Salzes wird die freie Säure nach Zusatz von Salzsäure in langen, goldgelben Nadeln gefällt, die bei 112⁰ schmelzen. Ich nehme, auf spätere Beobachtungen gestützt, an, dass diese Verbindung die (*o*-) Nitroxanilsäure darstellt; die erhaltene Menge war nicht zur Analyse ausreichend.

Da die *o*-Nitrosäure durch die Nitrirung der Oxanilsäure nicht in grösseren Quantitäten zu erhalten war, versuchte ich sie durch Schmelzen von *o*-Nitranilin mit Oxalsäure zu gewinnen. *o*-Nitranilin wurde mit der anderthalbfachen Menge wasserfreier Oxalsäure im Kolben im Oelbade bei einer Temperatur von 130—140⁰ geschmolzen. Nach ca. 40 Minuten ist die Masse nahezu fest, die Reaction wird jetzt unterbrochen. Das im Kolben befindliche Product wurde mit wenig Wasser zur Lösung der überschüssigen Oxalsäure übergossen, filtrirt und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt ein Körper in langen, goldgelben Nadeln aus, die ich durch Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigte. Schliesslich wusch ich denselben auf dem Filtrum zur Entfernung des hartnäckig anhängenden Nitranilins mit kalter, concentrirter Salzsäure aus. Die Substanz war jetzt rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 112⁰. Die Analyse ergab Zahlen, die auf eine Nitroxanilsäure gut stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_5$
C	45.96	45.71 pCt.
H	2.72	2.86 »
N	13.46	13.33 »

Es war somit *o*-Nitroxanilsäure entstanden. Die Ausbeute ist gut, doch bleibt auch bei längerem Erhitzen immer ein Theil des Nitranilins unangegriffen. Die Säure ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Alkalisalze sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisiren in gelben Nadeln mit Perl-

mutterglanz. Das Baryum- und Silbersalz fallen in farblosen Nadeln aus und sind in Wasser fast unlöslich.

Damals hatte ich, weil Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie« keine Angabe darüber enthält, ein Referat[1]) aus der Dissertation des Hrn. v. Herff übersehen, und somit war ich in der Lage, seine Angaben berichtigen zu können.

v. Herff erhält nach 12stündigem Schmelzen von *o*-Nitranilin mit der dreifachen Menge entwässerter Oxalsäure drei Producte, nämlich Oxorthonitranilid, Oxorthonitranilsäure und den Aethyläther derselben. Die Eigenschaften seiner »Oxorthonitranilsäure« weichen von denen der eben beschriebenen *o*-Nitroxanilsäure bedeutend ab. Diese augenscheinliche Unähnlichkeit der beiden Körper, die eigentlich identisch sein müssen, wird völlig aufgeklärt, wenn wir die dritte von v. Herff erhaltene Verbindung einer näheren Betrachtung unterziehen.

Diesen Körper beschreibt v. Herff als den Aethyläther seiner Oxorthonitranilsäure. Nun ist es mir unverständlich, wie man zu einem Aethyläther dieser Säure durch einfaches Schmelzen von Oxalsäure mit *o*-Nitranilin gelangen kann. Der Process verläuft unter Wasserabspaltung, Reductionsvorgänge sind nicht vorhanden, aber wäre auch dies der Fall, Niemandem ist es meines Wissens bisher gelungen, das Radical Oxalyl zu Aethyl zu reduciren. Wohl kann man annehmen, dass eine Aetherification der »Oxorthonitranilsäure« während des Ausziehens des Reactionsproductes mit heissem Alkohol stattgefunden hat, der Wortlaut der citirten Abhandlung spricht aber für die Annahme, dass der Aether schon in der Schmelze vorkommt. Er lautet l. c.: »Laugt man dieselbe (die Schmelze) erst mit Alkohol und dann mit Eisessig aus, so nehmen beide Lösungsmittel 1) Oxorthonitranilsäure und 2) den Aethyläther derselben auf« u. s. w.

Die Eigenschaften des angeblichen Aethyläthers stimmen aber mit denen der *o*-Nitroxanilsäure überein. Der Schmelzpunkt der beiden Körper liegt bei 112^0, sie krystallisiren beide in gelben Nadeln, beide werden ferner beim Kochen mit Ammoniak und schon mit Wasser in *o*-Nitranilin und Oxalsäure zersetzt. Dagegen ist es Hrn. v. Herff entgangen, dass der Körper saure Eigenschaften besitzt. Wird er mit starker Kali- oder Natronlauge übergossen, so löst er sich auf, die gebildeten Salze werden aber nach einigen Minuten in feinen Nadeln abgeschieden. Meiner Ansicht nach hat v. Herff eine mit Nitranilin verunreinigte *o*-Nitroxanilsäure analysirt und somit einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bekommen. Welche Zusammensetzung der v. Herff'schen Oxorthonitranilsäure zukommt, liegt nicht in dem Plane dieser Untersuchung zu entscheiden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 367.

Die *o*-Nitroxanilsäure geht leicht in ihr Anhydroderivat über. Zu diesem Ende wird sie mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt. Die Reaction beginnt sofort unter starker Wärmeentwickelung, weshalb das Reactionsgefäss gekühlt werden muss. Sobald die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, wird sie vom überschüssigen Zinn abgegossen. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine, rosettenförmige Krystallaggregate der Anhydroverbindung aus. Zur Reinigung wird das Ganze eingedampft, in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Lösung heiss filtrirt und die Masse auf dem Filtrum mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus den Filtraten krystallisirt die Anhydroverbindung in zolllangen, feinen Nadeln aus, die rein weiss sind und Glasglanz besitzen. Der Körper ist nach Abfiltriren und Waschen mit Wasser sofort rein.

Bequemer wird die Reactionsflüssigkeit nach Beendigung der Reduction zur Trockene verdampft und der Rückstand mit starkem Ammoniak unter Erwärmen behandelt. Zu dem entstandenen weissen Brei wird Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugegeben, wobei das Zinnhydroxyd gelöst wird; der gebildete Körper fällt jetzt in schwach gelbgefärbten, kleinen Nadeln aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist er rein. Die Analyse gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_2$
C	59.51	59.26 pCt.
H	3.93	3.70 »
N	16.96	17.29 »

Der Körper ist also aus der *o*-Amidoxanilsäure durch innere Condensation unter Austreten eines Moleküls Wasser entstanden. Ich nenne ihn bis auf Weiteres Dioxyäthenylphenylendiamin. Er besitzt sauere Eigenschaften, löst sich leicht in Kali- und Natronlauge, schwerer in Ammoniak und wird aus den Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt. Die Salze sind sehr unbeständig, schon die Kohlensäure der Luft fällt das Dioxyäthenylphenylendiamin aus den alkalischen Lösungen desselben aus. Die Lösungen zersetzen sich unter Rothfärbung beim Kochen. Das Natronsalz wird erhalten, wenn Dioxyäthenylphenylendiamin mit Natriumalkoholat behandelt wird, ist aber, wie auch das Silbersalz, immer mit der freien Verbindung gemengt. Das Baryumsalz scheint beständiger zu sein. Es fällt wasserhaltig beim Mischen einer Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum als weisse, undeutlich krystallinische Masse aus. Nach Abrauchen mit Schwefelsäure wurden 27.50 pCt. Baryum erhalten, während $(C_6H_5N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ 27.69 pCt. erfordert.

Das Dioxyäthenylphenylendiamin ist schwerlöslich in Wasser; 1 g erfordert ca. 1 L kochenden Wassers, 0.2 g 1 L kalten Wassers zur Lösung. In Alkohol, Aether ist es schwer löslich, in Benzol, Ligroïn,

Chloroform unlöslich. In kochendem Eisessig löst es sich am leichtesten und scheidet sich beim Erkalten in platten Prismen aus, die aber Essigsäure enthalten. Die Essigsäure entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 110°.

Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Beim Schmelzen sublimirt der Körper unter geringer Zersetzung in hübschen Blättern.

O. Hinsberg hat [1]) einen ähnlichen Körper aus der *m*-Nitro-*p*-Oxtoluidsäure dargestellt, dessen Eigenschaften denen des oben beschriebenen sehr ähnlich sind.

Versuche zur Ergründung der Constitution des Dioxyäthenylphenylendiamins sind im Gange. Ueber diese und über Versuche zur Darstellung der *o*-Nitrophtalanilsäure und die Producte der Reduction derselben werde ich bald berichten.

Helsingfors, im November 1885.

---

572. W. La Coste: Ueber *m*-Chlorchinolin.

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich zusammen mit J. Bodewig[2]) eine Untersuchung des aus *m*-Chloranilin hervorgehenden *m*-Chlorchinolins[2]) begonnen in der ausgesprochenen Absicht, die Constitution dieses Körpers, dem seiner Entstehung nach die Formel:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} {[2]}\ Cl \\ {[5]}\ CH = CH \\ \qquad\qquad\ \ | \\ {[6]}\ N = CH \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_3\left\{\begin{array}{l} {[4]}\ Cl \\ {[5]}\ CH = CH \\ \qquad\qquad\ \ | \\ {[6]}\ N = CH \end{array}\right.$$

zukommen muss, aufzuklären. Die Durchführung der in dieser Richtung angestellten Versuche hat jedoch eine Verzögerung erfahren, und zwar hauptsächlich deshalb, weil für einige auffallende beim *m*-Chlorchinolin gemachte Beobachtungen zunächst eine Erklärung gesucht werden musste.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2692.

[2]) Diese Berichte XVII, 926; XVIII, 428; vergl. J. Bodewig, Dissert. Tübingen 1885.

Da nun neuerdings die Herren L. Gattermann und A. Kaiser[1]) Versuche in ganz ähnlicher Richtung angestellt haben, halte ich es für zweckmässig, schon jetzt, bevor meine Versuche zu einem vollständigen Abschluss gelangt sind, meine Resultate über den Verlauf des Condensationsvorganges bei der Bildung des *m*-Chlorchinolins mitzutheilen.

Bei der Untersuchung des *m*-Chlorchinolins hatten sich einige Anhaltspunkte ergeben, welche zu Gunsten der Annahme sprachen, dass der als *m*-Chlorchinolin bezeichnete Körper kein einheitliches Product sei, sondern ein Gemenge zweier Isomeren. Eine nochmals mit grösseren Mengen durchgeführte Untersuchung des Körpers hat nun diese Vermuthung vollkommen bestätigt; es entstehen in der That zwei isomere Chlorchinoline, von denen das eine sich verhältnissmässig leicht in reinem Zustand erhalten lässt. Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; er bildet feine Nadeln oder bei langsamer Krystallisation dicke, glänzende Prismen, die schon bei 31—32° schmelzen und bei 267—268° ohne Zersetzung sieden. Das isomere *m*-Chlorchinolin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt jedoch beim Abkühlen ebenfalls krystallinisch; sein Siedepunkt liegt bei etwa 257°. Die Verschiedenheit beider Basen tritt namentlich bei den dichromsauren Salzen, sowie in dem Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure sehr deutlich hervor. Während das Dichromat der festen Verbindung in hellgelben, langen, feinen Nadeln krystallisirt, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem bedeutend leichter lösen und bei 165° unter Zersetzung schmelzen, bildet das Salz der flüssigen Base sehr kleine, zu Warzen vereinigte, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 109° gefunden wurde; bemerkenswerth ist ferner, dass dieses Salz beim Erwärmen unter Wasser leicht schmilzt, was bei dem der isomeren Verbindung nicht der Fall ist.

Trägt man die feste Base in Salpetersäure ein, so entsteht fast ausschliesslich der schon früher als α-Nitro-*m*-chlorchinolin[2]) beschriebene Nitrokörper; das flüssige *m*-Chlorchinolin liefert bei der gleichen Behandlung vorwiegend β-Nitro-*m*-chlorchinolin; das gleichzeitige Auftreten geringer Mengen der α-Verbindung ist höchst wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der angewendeten Base mit etwas festem *m*-Chlorchinolin zurückzuführen.

Nachdem durch diese Versuche festgestellt ist, dass aus einem *m*-Derivat des Anilins bei der Umwandlung in die entsprechende Chinolinverbindung die zwei theoretisch möglichen Isomeren nebeneinander entstehen, erlangt die von den Herren Gattermann und

[1]) Diese Berichte XVIII, 2602.

[2]) Diese Berichte XVII, 928.

Kaiser aufgeworfene Frage: »ob bei den metasubstituirten Aminen »die Condensation sich nach der zwischen beiden Substituenten befind- »lichen, zu jedem also in Orthostellung stehenden Methingruppe hin »richtet, oder ob bei derselben das zu der Amidgruppe in der zweiten »Orthostellung, zum anderen Substituenten jedoch in Parastellung be- »findliche Kohlenstoffatom in Angriff genommen wird,« erst dann eine Berechtigung, wenn es sich erweisen sollte, dass ausnahmsweise nur aus dem *m*-Chloranilin zwei isomere Chinolinderivate entstehen; auch wenn sich die beiden Isomeren in verschiedener Menge bilden, was aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, könnte man fragen, an welcher der beiden Stellen vorzugsweise die Chinolinbildung erfolgt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das *m*-Bromchinolin und namentlich auch das von Skraup dargestellte *m*-Toluchinolin, sowie die entsprechende *m*-Chinolincarbonsäure auf einen Gehalt an einer isomeren Verbindung zu untersuchen.

---

573. Adolf Kaiser: Ueber Mononitroderivate der *p*- und *m*-Acetamidobenzoësäure sowie deren Reductionsproducte (Anhydrosäuren).

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anhydrosäuren, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, sind bereits von Brückner[1]) und Hinsberg[2]) beschrieben, während solche, welche im Benzolkern carboxylirt sind, bislang noch unbekannt waren. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der letzterwähnten Klasse von Körpern diente mir die *p*- und *m*-Acetamidobenzoësäure.

p-Acetamidobenzoësäure wurde leicht nach A. W. Hofmann's[3]) Verfahren mit folgender Modification erhalten: Man suspendirt 50 g *p*-Acettoluid in etwa 2 L siedendem Wasser und trägt allmählich 200 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein. Setzt man letzteres zu schnell zu und rührt nicht fleissig um, so tritt sehr leicht vollständige Oxydation unter starker Kohlendioxydentwickelung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 113.

[2]) Dissertation. Tübingen.

[3]) Diese Berichte IX, 1302.

auf. Nach dem Erkalten filtrirt man von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd und wenig unangegriffenem Acettoluid ab und zersetzt das in Lösung befindliche Kaliumsalz der *p*-Acetamidobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute nach dieser Methode beträgt 50 pCt. der theoretischen, d. h. aus 100 g *p*-Acettoluid erhält man 60 g Säure; die restirenden 50 pCt. befinden sich als salzsaure Amidobenzoësäure in den Mutterlaugen. Durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die *p*-Acetamidobenzoësäure glatt verseift, und man erhält durch Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mittelst Natriumacetat die freie *p*-Amidobenzoësäure quantitativ in fast weissen, langen Nadeln vom Schmp. 186°.

m-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure, (Schmelzp. 220—221°),

$$C_6H_3 \begin{cases} \overset{1}{C}OOH \\ \overset{m}{N}O_2 \\ NH.\overset{p}{C}H_3.CO \end{cases}$$

70 g *p*-Acetamidobenzoësäure vom Schmelzp. 250—251° wurden allmählich in etwa 280 g concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.54), welche von aussen mit Eis gekühlt wurde, eingetragen und darauf gesehen, dass die Temperatur nicht über +10° C. stieg. Nach vollendeter Nitrirung liess ich die dunkelrothe Lösung noch etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen und goss sie dann auf nicht zu viel Eis. Die Nitrosäure schied sich sofort in hellgelben Flocken aus, welche abfiltrirt, gut ausgewaschen und dann in Alkohol gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisirte die Säure in derben Krystallen aus welchen zu noch weiterer Reinigung durch Kochen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dargestellt wurde.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde das Baryumsalz in lauwarmer Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich die *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure langsam in derben, gelben Tafeln ausschied, die bei 220—221° unzersetzt schmelzen. Sie ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig sowie Aceton, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser. Schon durch verdünnte Salzsäure wird sie, ebenso wie ihre beiden später zu beschreibenden Isomeren, beim Erwärmen leicht verseift, weshalb man die Zersetzung ihrer Salze in mässig warmer Lösung mit verdünnter Salzsäure vornehmen muss. Um eine Verseifung vollständig auszuschliessen, versuchte ich die heisse, concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit Eisessig zu zersetzen, machte jedoch bald die Beobachtung, dass trotz eines Ueberschusses an Essigsäure bei weitem nicht die ganze Menge des Salzes zersetzt war, denn nach dem Erkalten waren nur hin und wieder derbe Krystalle der Säure in die dünnen Blätter des Baryumsalzes eingebettet. Erwähnt

sei noch, dass die vorliegende Säure nicht durch Oxydation des leicht erhältlichen *m*-Nitro-*p*-acettoluids mittelst Kaliumpermanganat sowie freier Chromsäure in Eisessig zu erhalten war.

Die bereits angeführte Constitution wurde durch Abbau nachgewiesen, wobei die Säure schliesslich *o*-Phenylendiamin (Schmelzp. 101—102°) gab. — Die Analysen ergaben:

Berechnet für $C_6H_3.NO_2.NH.COCH_3.COOH$		Gefunden
C	48.21	48.35 pCt.
H	3.57	3.75 »
N	12.50	12.47 »

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. 0.3173 g Substanz gaben 0.1079 g Wasser u. 0.5627 g Kohlendioxyd.

Stickstoff-Bestimmung. 0.2887 g Substanz gaben bei 11° und 752 mm Druck 30.6 ccm Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(C_6H_3 . \overset{m}{N}O_2 . NH . \overset{p}{C}O . CH_3 . \overset{I}{C}OO)_2Ba + 6^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser.

Calciumsalz: $(C_6H_3 . \overset{m}{N}O_2 . NH . \overset{p}{C}O . CH_3 . \overset{I}{C}OO)_2Ca + 2 H_2O$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser.

Wie alle *o*-Nitrosäureanilide bei der Reduction unter Wasseraustritt sogenannte Anhydrobasen geben, so war bei gleicher Behandlung der vorstehend charakterisirten Säure eine Anhydrosäure zu erwarten, nämlich die

m-p-Anhydracetdiamidobenzoësäure (Schmelzp. ca. 301—302°),

$$C_6H_3 \begin{cases} \overset{I}{C}OOH \\ \overset{m}{N} = C . CH_3, \\ \overset{p}{N}H \end{cases}$$

zu deren Darstellung folgendermaassen verfahren wurde:

20 g reine *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure wurden in heissem Eisessig gelöst und allmählich die gleiche Gewichtsmenge Zinn eingetragen. Gegen Ende der Amidirung wurde die Wasserstoffentwickelung durch gelindes Erhitzen unterstützt und darauf die dunkle Lösung in viel siedendes Wasser gegossen, woraus das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid entfernt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich schon beim Eindampfen weisse Krystallkrusten der Anhydrosäure aus.

Letztere bräunt sich beim Erhitzen bei 270° und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 301—302°; sie löst sich leicht in siedendem Eisessig, weniger in heissem Alkohol und ist fast unlöslich in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform. Aus dem leicht löslichen, salzsauren Salz wird sie durch Natriumacetat in weissen Nädelchen ausgefällt,

die zuweilen etwas röthlich gefärbt sind. Aus den essigsäurehaltigen Mutterlaugen erhielt ich sie verschiedentlich in hellgrauen, derben Nadeln, welche stets 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Man könnte daher vermuthen, dass bei der Reduction überhaupt kein Wasser ausgetreten wäre und somit nur das einfache Reductionsproduct, *m*-Amido-*p*-acetamidobenzoësäure vorläge. Dagegen spricht jeooch ihr ganzes chemisches Verhalten sowie die beiden Facta, dass die Säure

1) ihr Krystallwasser schon bei 100^{0} C. abgiebt, indem sich die Nadeln trüben, mithin also dasselbe nicht gut als Constitutionswasser der sonst äusserst beständigen Säure aufzufassen ist,

2) beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verseift wird,

was unbedingt der Fall sein würde, wenn die Verbindung noch die Acetylgruppe enthielte. Um dieses nachzuweisen, wurde die Anhydrosäure längere Zeit mit concentrirter Kalilauge gekocht, letztere darauf mit Kohlendioxyd gesättigt und die klare Flüssigkeit zur Trochne verdampft. Beim Erhitzen des Rückstandes mit Arsenigsäureanhydrid hätte der penetrante Geruch nach Kakodyloxyd auftreten müssen, wenn beim Erhitzen der Säure mit Kalilauge Essigsäure abgespalten wäre.

Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 160^{0} oder noch höher, so entweicht nicht nur das Krystallwasser, sondern es findet auch noch beständig eine Abnahme des Gewichtes statt, welche nur durch die Annahme zu erklären ist, dass die Säure bei dieser Temperatur bereits allmählich Kohlendioxyd abspaltet und in das bereits von Retschy[1]), Rudolph[2]), sowie Ladenburg[3]) beschriebene Anhydracetdiamidobenzol übergeht. In Uebereinstimmung mit letzterem habe ich den Schmelzpunkt der Anhydrobase bei 174—175^{0} gefunden, während Retschy denselben gar nicht und Rudolph 5^{0} niedriger als ich angiebt. Während bei der Destillation der Anhydrosäure für sich theilweise Zersetzung eintritt, geht die Kohlendioxydabspaltung bei Zusatz von Aetzkalk glatt von Statten.

Die *m*-*p*-Anhydracetdiamidobenzoësäure bildet ähnlich wie die Amidobenzoësäuren sowohl mit Säuren wie mit Basen gut krystallisirende Salze.

Die ausgeführten Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ N{=}C.CH_3\\ NH\end{array}\right. + H_2O$	Gefunden
C	55.66	55.32 pCt.
H	5.15	5.41 »
N	14.43	14.40 »

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. 0.2310 g Substanz gaben 0.1132 g Wasser u. 0.4682 g Kohlendioxyd.

Stickstoff-Bestimmung. 0.1282 g Substanz gaben bei 18^{0} und 750 mm Druck 16.2 ccm Stickstoff.

---

[1]) Dissertation. Göttingen 1873.
[2]) Dissertation. Göttingen.
[3]) Diese Berichte VIII, 677.

Salzsaures Salz,

$$\left(C_6H_3\left\{\begin{array}{l}\overset{1}{CO}OH\\ \overset{m}{N}\!=\!C\,.\,CH_3\,.\,HCl\\ \overset{p}{N}H\end{array}\right.\right)_2 + H_2O.$$

Feine, weisse Nadeln, welche schon in kaltem Wasser äusserst leicht, weniger in salzsäurehaltigem löslich sind.

Platindoppelsalz,

$$\left(C_6H_3\left\{\begin{array}{l}\overset{1}{CO}OH\\ \overset{m}{N}\!=\!C\,.\,CH_3\,.\,HCl\\ \overset{p}{N}H\end{array}\right.\right)_2 PtCl_4 + 2\,H_2O.$$

Derbe, goldgelbe Nadeln, welche ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich sind.

Kaliumsalz,

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}\overset{1}{CO}OK\\ \overset{m}{N}\!=\!C\,.\,CH_3.\\ \overset{p}{N}H\end{array}\right.$$

Mikroskopische, farblose Nädelchen, welche in kaltem Wasser äusserst zerfliesslich sind.

Um weiter zu neuen Nitrosäuren zu gelangen, bei deren Reduction ebenfalls Anhydrosäuren zu erwarten waren, ging ich von der *m*-Acetamidobenzoësäure aus, deren Darstellung leicht durch Erhitzen der mit Eisessig zu einem dünnen Brei aufgeschlemmten *m*-Amidobenzoësäure gelingt. Plötzliches Erstarren der siedenden Flüssigkeit giebt den Endpunkt der Reaction an. Die so erhaltene, aus siedendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirte *m*-Acetamidobenzoësäure bildet feine, weisse Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Nitrirung derselben wurden folgende Bedingungen innegehalten: je 25 g fein zerriebener Acetamidobenzoësäure wurden langsam in 70 g concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.54 eingetragen und die Temperatur der letzteren durch Kühlen mit Eis stets unter + 5° C. erhalten. Eine halbe Stunde nach beendigter Nitrirung wurde die dunkelgefärbte Lösung auf wenig Eis gegossen, wobei sich das Nitroproduct in deutlich zu erkennenden gelben und weissen Flocken ausschied. Um die, wie zu erwarten gewesen, entstandenen beiden Nitrosäuren zu trennen, wurde aus dem gut ausgewaschenen Gemisch der rohen Nitrosäuren durch Kochen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dargestellt.

Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich ein in langen, haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirendes Baryumsalz einer Säure aus, die in reinem Zustande bei 205—206° schmolz.

Aus den eingedampften Laugen erhielt ich ein leicht lösliches Baryumsalz einer isomeren Säure, deren Schmelzpunkt bei 240° bis 241° lag.

p-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure (Schmp. 205—206°),

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}\overset{I}{C}OOH\\ \overset{p}{N}O_2\\ \overset{m}{N}HCO.CH_3\end{array}\right. .$$

Nach wiederholtem Umkrystallisiren des schwerer löslichen Baryumsalzes aus siedendem Wasser wurde die freie Säure aus lauwarmer Lösung mit verdünnter Salzsäure langsam in intensiv gelben, derben Tafeln abgeschieden. Dieselben schmelzen glatt bei 205—206° und sind ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ NO_2\\ NH.CO.CH_3\end{array}\right.$		Gefunden
C	48.21	48.48 pCt.
H	3.57	3.76 »
N	12.50	12.53 »

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. 0.2496 g Substanz gaben 0.0847 g Wasser und 0.4438 g Kohlendioxyd.

Stickstoffbestimmung. 0.1788 g Substanz gaben bei 17° und 749 mm 19.6 ccm Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(C_6H_3.\overset{p}{N}O_2.\overset{m}{N}H.CO.CH_3.\overset{I}{C}OO)_2Ba + 7H_2O$. Lange, haarfeine, gelbe Nadeln, in siedendem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz: $(C_6H_3.\overset{p}{N}O_2.\overset{m}{N}H.CO.CH_3.\overset{m}{C}OO)_2Ca + 7^1/_2H_2O$. Gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

p-Nitro-*m*-amidobenzoësäure (Schmp. 294°),

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}\overset{I}{C}OOH\\ \overset{p}{N}O_2\\ \overset{m}{N}H_2\end{array}\right. .$$

Dieselbe entsteht durch Verseifen der vorigen mittelst kochender Baryumhydroxydlösung und krystallisirt aus siedendem Alkohol oder Eisessig in ziegelrothen Blättchen oder Nadeln. Auf dem Uhrglase

erhitzt, sublimirt sie mit gelbem Dampf, ohne zu schmelzen; im Capillarröhrchen dagegen schmilzt sie bei etwa 298° unter vollständiger Zersetzung. Während die symmetrische Nitroamidobenzoësäure ein in Wasser beständiges salzsaures Salz bildet, wird das durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der *p*-Nitro-*m*-amidobenzoësäure dargestellte salzsaure Salz durch Wasser momentan zersetzt. Durch Reduction wird die vorliegende Säure in die in hellbraunen Nadeln krystallisirende Diamidobenzoësäure übergeführt, welche schon durch blosses Erhitzen oder besser bei der Destillation mit Aetzkalk in Orthophenylendiamin übergeht.

Die ausgeführten Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\NH_2\end{cases}$	Gefunden
C_7	46.15	46.61 pCt.
H_6	3.30	3.52 »
N_2	15.38	15.31 »

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. 0.3012 g Substanz gaben 0.0960 g Wasser und 0.5150 g Kohlendioxyd.

Stickstoff-Bestimmung. 0.1356 g Substanz gaben bei 17° und 747 mm 18.2 ccm Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(C_6H_3 . \overset{p}{N}O_2 . \overset{m}{N}H_2 . C\overset{I}{O}O)_2Ba + 2H_2O$. Derbe, braunrothe Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Calciumsalz: $(C_6H_3 . \overset{p}{N}O_2 . \overset{m}{N}H_2 . C\overset{I}{O}O)_2Ca + 1H_2O$. Derbe, dunkelrothe Krystalle mit stark glänzenden Flächen, schwer löslich in siedendem Wasser.

Der Aethyläther (Schmp. 139°),

$$C_6H_3\begin{cases}CO\overset{I}{O}C_2H_5\\\overset{p}{N}O_2\\\overset{m}{N}H_2\end{cases},$$

wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die siedende, alkoholische Lösung der Säure erhalten. Lange, rothe Nadeln, welche leicht löslich sind in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform sowie Eisessig. Interessant ist die Erscheinung, dass er oft aus Alkohol oder Eisessig in gelben, feineren Nadeln krystallisirt, die sich jedoch beim Absaugen durch die Berührung mit Spatel und Filter fast momentan in die erst erwähnte rothe Modification von vielleicht stabilerer Gleichgewichtslage umwandeln.

Reduction der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure.

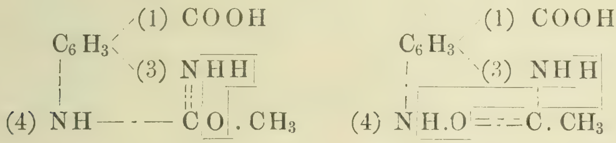
Da dieselbe ebenso wie die *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure beim Abbau *o*-Phenylendiamin giebt, so war auch bei ihrer Reduction eine

Anhydrosäure zu erwarten, zu deren Darstellung ich wie früher verfuhr. Seltsamer Weise entstand nun dabei wieder die bereits früher beschriebene Anhydroverbindung, wie solches einerseits aus der gleichen Krystallform, Löslichkeit sowie gleichem Schmelzpunkt der Anhydrosäure hervorging, andererseits durch die gleiche Zusammensetzung des sehr charakteristischen Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde; es drängt sich daher die Frage auf, wie aus den beiden ganz verschieden constituirten Verbindungen, nämlich der *m*-Nitro-*p*-acet- und der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure durch Reduction ein und dieselbe Anhydrosäure entstehen kann?

Bekanntlich ist es noch eine offene Frage, in welcher Weise bei der Entstehung der Anhydroverbindungen die Wasserabspaltung vor sich geht; ob das Sauerstoffatom des Säurerestes mit den beiden Wasserstoffatomen der entstandenen Amidogruppe oder aber mit nur einem Wasserstoffatom derselben und demjenigen der säuresubstituirten Amidogruppe als Wasser austritt.

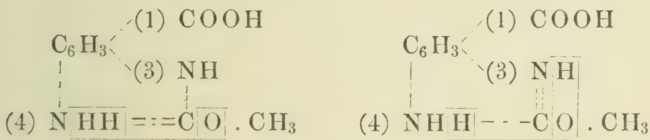
Aus der durch Reduction der *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure zunächst entstehenden Amidosäure könnten also durch verschiedenartige Wasserabspaltung zwei verschiedene Anhydrosäuren von der Constitution I und II entstehen:

I. II.



Ganz analog könnte man aus der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure ebenfalls zwei verschiedene Anhydrosäuren: III und VI entstanden denken:

III. IV.



Bei der Betrachtung der vier durch Reduction und verschiedenartige Wasserabspaltung aus den beiden Nitrosäuren der Theorie nach möglichen Formen von Anhydrosäuren I, II, III, IV sieht man sofort, dass I und IV sowie II und III gleiche Constitution besitzen. Aus den beiden isomeren Nitroacetamidobenzoësäuren könnte also ein und dieselbe Anhydrosäure durch verschiedenartigen Wasseraustritt aus den beiden Reductionsproducten entstanden sein. Diese Annahme ist jedoch durch nichts begründet, einfacher und viel wahrscheinlicher

wird die vorliegende Frage durch die Annahme einer Umlagerung erklärt. Ob letztere jedoch bei der Entstehung der Anhydrosäure durch Reduction der *m*-Nitro-*p*-acet- oder der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure stattfindet, bleibt leider auch bei dieser Annahme unentschieden.

Die bereits angenommene Constitution der Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 205—206° ergiebt sich aus den beiden Thatsachen, dass dieselbe 1) beim Abbau *o*-Phenylendiamin und 2) bei der Reduction dieselbe Anhydroverbindung giebt wie *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure.

Die bei der Nitrirung der *m*-Acetamidobenzoësäure entstehende isomere Nitrosäure ist die

Benachbarte *o*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure
(Schmp. 240—241°),

$$C_6H_3\begin{cases}\overset{I}{C}OOH & \\ \overset{o}{N}O_2 & (1) \\ NHC\overset{m}{O}.CH_3 & (0)\end{cases}$$

Aus den stark eingedampften Laugen der Baryumsalze der rothen Nitrosäuren wurde dieselbe als hellgraues Pulver durch verdünnte Salzsäure gefällt.

Farblose Nadeln oder hellgraue Tafeln, die in heissem Alkohol, Eisessig sowie Aceton leicht löslich sind und bei 240—241° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

	Berechnet $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NHCOCH_3\end{cases}$	Gefunden
C	48.21	48.16 pCt.
H	3.57	2.99 »
N	12.50	12.59 »

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.
0.2126 g Substanz gaben 0.0765 g Wasser und 0.3754 g Kohlendioxyd.

Stickstoff-Bestimmung.
0.2080 g Substanz gaben bei 27° C. und 752 mm 24.0 ccm Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(C_6H_3 . \underset{I}{\overset{o}{N}}O_2 . N\underset{o}{\overset{m}{H}}CH_3 . CO . C\overset{I}{O}O)_2Ba + H_2O$.

Hellgraue Nädelchen, die schon in kaltem Wasser nicht unbedeutend löslich sind.

Calciumsalz: $(C_6H_5 . \underset{I}{\overset{o}{N}}O_2 . N\underset{o}{\overset{m}{H}}CH_3 . CO . C\overset{I}{O}O)_2Ca + 6H_2O$.

Grosse, dünne, hellbraune Tafeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind.

Benachbarte *o*-Nitro-*m*-amidobenzoësäure
(Schmp. 156 — 157°),

$$C_6H_3\begin{cases}\overset{\text{I}}{COOH} & \\ \overset{o}{NO_2} & (1) \\ \overset{m}{NH_2} & (0)\end{cases}$$

Dieselbe entsteht durch Verseifen der benachbarten *o*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure mittelst kochender Baryumhydroxydlösung.

Die Säure schmilzt glatt bei 156 — 157° und krystallisirt aus heissem Wasser sowie Alkohol in derben, oft mehrere Centimeter langen Nadeln von goldgelber Farbe, welche zerfliesslich sind in Aceton, leicht löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol, Eisessig und Aether, weniger in Benzol und Chloroform und unlöslich in Ligroïn. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Säure wird das salzsaure Salz in weissen derben Kryställchen abgeschieden, die durch Wasser sofort wieder zersetzt werden.

Die benannte *o*-Nitro-*m*-amidobenzoësäure ist ebenso wie ihre oben beschriebene isomere *p*-Nitro-*m*-amidobenzoësäure bereits von Griess[1]) dargestellt; weshalb jedoch derselbe den charakteristischen Schmelzpunkt verschweigt, ist mir ganz unverständlich.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\NH_2\end{cases}$	Gefunden
C	46.15	46.29 pCt.
H	3.30	3.62 »
N	15.38	15.45 »

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. 0.2793 g Substanz gaben 0.0911 g Wasser und 0.4742 g Kohlendioxyd.

Stickstoff-Bestimmung. 0.1112 g Substanz gaben bei 20° C. und 751 mm 15.2 ccm Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(C_6H_3 . \underset{\text{I}}{\overset{o}{N}}O_2 . \underset{o}{\overset{m}{N}}H_2 . C\overset{\text{I}}{O}O)_2Ba + 7H_2O$. Prachtvoll rothe, flache Prismen oder derbe, goldgelbe Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Kaliumsalz: $C_6H_3 . \underset{\text{I}}{\overset{o}{N}}O_2 . \underset{o}{\overset{m}{N}}H_2 . C\overset{\text{I}}{O}OK + 2H_2O$. Derbe, tiefrothe Tafeln, die sich in kaltem Wasser leicht lösen.

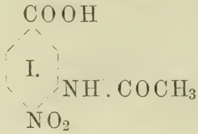
Constitution der Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 240—241°.

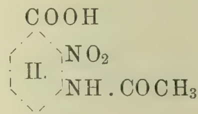
Die durch Verseifung derselben entstehende Nitroamidobenzoësäure wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt; die resultirende Diamidobenzoësäure gab mit Aetzkalk destillirt Orthophenylendiamin (Schmelz-

[1]) Diese Berichte II, 434 und V, 192.

punkt 101 — 102°); die Nitrogruppe muss also auch bei dieser Säure in die Orthostellung zur Acetamidogruppe getreten sein.

Mononitroderivate der *m*-Acetamidobenzoësäure, welche die Nitro- und Acetamidogruppe in der Orthobeziehung enthalten, sind theoretisch nur in zwei Isomeren möglich, nämlich:





Die Constitution I kommt nun bereits, wie oben nachgewiesen ist, der bei 205 — 206° schmelzenden Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure zu; für die vorliegende Säure bleibt also nur die Constitution II, wonach dieselbe als »benachbarte *o*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure« zu bezeichnen ist zum Unterschied von der unsymmetrischen Säure, welche die Nitrogruppe in der zweiten Orthostellung zur Carboxylgruppe enthält.

Bei Veröffentlichung der vorstehenden Untersuchungen sei es mir gestattet, meinem hochverehrten, der Wissenschaft so plötzlich durch den Tod entrissenen Lehrer, Hrn. Prof. H. Hübner, welchem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für die stets bereitwillige Unterstützung und Belehrung, die derselbe mir während meines Studienganges hat angedeihen lassen, meinen wärmsten Dank in das Jenseit nachzurufen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

574. W. Merck: Ueber die künstliche Darstellung von Cocain und seiner Homologen.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 12. November.)

Fast gleichzeitig mit dem Erscheinen meiner letzten Notiz, über die Synthese des Cocains, hat auch Scraup ein Verfahren veröffentlicht, nach dem er Cocain aus Benzoylecgonin erhalten hat[1]). Er hat Benzoylecgonin, Natriummethylat und Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und auf diese Weise Cocain regenerirt. Jedoch giebt er selbst an, dass die Ausbeute sehr gering gewesen sei. Nach dem

[1]) Monatshefte für Chemie, Juli 1885, 561.

Verfahren, wie es von mir, Berichte dieses Jahres, Heft 13, angegeben, konnten etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an Cocain erhalten werden, während die von Scraup angegebene Methode nur etwa 4 pCt. lieferte. Offenbar wirkt das Alkali bei 100° spaltend auf das Benzoylecgonin und hindert dadurch die Methylirung.

Schwieriger zeigte sich die Synthese des Cocains aus Ecgonin. Zuerst wurde versucht, aus Ecgonin, durch Einführung von Benzoyl, Benzoylecgonin darzustellen. Die dahin zielenden Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Ziele und wurden auch schon deshalb nicht fortgesetzt, weil die Trennung des Benzoylecgonins vom Ecgonin einige Schwierigkeiten bieten musste.

So wurde Ecgonin mit Benzoësäure und Wasser, dem wenige Tropfen Salzsäure, als wasserentziehendes Mittel, zugesetzt waren, eingedampft, und dies mehrere Tage wiederholt, analog der von Professor Ladenburg gefundenen Darstellung des Atropins aus tropasaurem Tropin[1]). Um erkennen zu können, ob sich Benzoylecgonin gebildet hatte, wurde die von der Benzoësäure durch Schütteln mit Aether befreite Flüssigkeit verdünnt und mit Goldchlorid versetzt. Das Golddoppelsalz des Benzoylecgonins ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heiss bereiteten, wässerigen Lösung beim Erkalten in sehr charakteristischen, gelben Nadeln, während das Golddoppelsalz des Ecgonins aus verdünnter Lösung nicht ausfällt. Da sich mit Goldchlorid kein Niederschlag bildete, so musste schliesslich der Versuch als misslungen aufgegeben werden. Es wurde sodann bei 125° getrocknetes Ecgonin in geschmolzenes Benzoësäureanhydrid eingetragen und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Ecgonin vollkommen gelöst, und die Masse dickflüssig war. Auch hierbei konnte durch Goldchlorid keine Spur von gebildetem Benzoylecgonin nachgewiesen werden.

Ein günstigeres Resultat hatte der Versuch, vom Ecgonin direct zum Cocain zu kommen. Einige Gramm wasserfreies Ecgonin wurden mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl, in dem durch folgende Gleichung angegebenen Verhältniss, 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt.

$$2\,C_9H_{15}NO_3 + \begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\!>\!O + 2\,CH_3J = C_{17}H_{21}NO_4HJ$$
$$+ C_9H_{15}NO_3HJ + C_7H_5O_2CH_3.$$

Die harzige, braune Reactionsmasse hatte den deutlichen Geruch nach Benzoësäureäther. Wie zu erwarten war, hatte sich auch eine beträchtliche Menge dieses Aethers gebildet. Nachdem die ganze Masse mit Wasser einige Zeit erwärmt war, konnte die Flüssigkeit,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 78.

nach dem Erkalten, von der Hauptmenge des Aethers, der sich in Form eines braunen, harzigen Oels abgesetzt hatte, getrennt werden. Zur Entfernung der, ausserdem noch entstandenen Benzoësäure wurde mit Aether geschüttelt und die erhaltene wässerige Flüssigkeit einige Male über Thierkohle filtrirt, um kleine Mengen des im Wasser noch suspendirten Benzoësäuremethyläthers zu entfernen. Die nun klare Lösung wurde mit Chlorsilber unter gelindem Erwärmen geschüttelt. Die vom Jodsilber filtrirte Flüssigkeit, in der nun das Cocain als salzsaures Salz enthalten sein sollte, wurde mit Platinchlorid versetzt. Es bildete sich sofort ein weissgelber, pulveriger Niederschlag, von dem sich nur ein kleiner Theil in heissem Wasser wieder löste. Der bei weitem grösste Theil blieb in heissem Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol fast ganz unlöslich und war somit als Cocainplatinchlorid charakterisirt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und bei 110^0 getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2HCl_4$
C	39.7	40.21 pCt.
H	4.41	4.33 »
Pt	19.45	19.15 »

Es wurde nun der Versuch gemacht, die reine Base zu erhalten. Nachdem, wie oben angegeben, eine klare Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes erhalten war, wurde mit kohlensaurem Natron versetzt und der dadurch entstandene geringe weisse Niederschlag durch Aether der wässerigen Flüssigkeit entzogen. Der Aether hinterliess dann bei freiwilligem Verdunsten eine geringe Menge einer Base, die bei 97 bis 98^0 schmolz. Die Ausbeute war noch so gering, dass keine Analyse davon gemacht werden konnte, die Reactionen jedoch sowie der Schmelzpunkt — Cocain schmilzt nach Lossen bei 98^0 — stimmten mit denen des natürlichen Cocains überein, so dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die erhaltene Base mit Cocain identisch ist. Vielleicht gelingt es, durch einige Abänderungen eine ergiebigere Ausbeute zu erhalten. Jedenfalls ist hierdurch die Synthese des Cocains aus seinen Spaltungsproducten gegeben.

Bei der Synthese des Cocains aus Benzoylecgonin hatte sich gezeigt, dass die Einführung der Methylgruppe in Benzoylecgonin keinerlei Schwierigkeiten bot. Es wurden daher Versuche gemacht, durch Einführung anderer Radicale Homologe vom Cocain darzustellen. Zuerst wurde, zur Einführung von Aethyl, Benzoylecgonin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung 8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100^0 erhitzt. Die Reaction verlief augenscheinlich genau wie bei der Regenerirung des Cocains.

Die braune Reactionsmasse wurde, nach zweitägigem Stehen im Vacuum, nicht krystallinisch. Sie wurde in heissem Wasser gelöst

und ihre Lösung mehrere Male über Thierkohle filtrirt. Um das salzsaure Salz zu erhalten, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit Chlorsilber geschüttelt, filtrirt und mit Platinchlorid versetzt. Der hellgelbe Niederschlag hatte ungefähr das Aussehen des Cocainplatinchlorids, zeigte jedoch mehr krystallinische Beschaffenheit und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, was bei dem Cocainsalz nicht möglich ist. 0.2577 g des gut ausgewaschenen Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0.0479 Platin, also 18.58 pCt. Das Platinsalz der neuen Base, $(C_{18}H_{23}NO_4HCl)_2PtCl_4$, verlangt 18.63 pCt. Platin.

Im übrigen Theile der Lösung wurde durch kohlensaures Natron ein weisser Niederschlag erhalten, der mit Aether aufgenommen wurde. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten farblose, strahlenförmig gruppirte, prismatische Krystalle, die entgegen denen des Cocains nicht hemimorph sind. Aus der heiss bereiteten, alkoholischen Lösung krystallisirte der Körper in prachtvollen, glasglänzenden Prismen, die bei 108—109^0 schmelzen.

0.1881 g der zwischen 90 und 100^0 getrockneten Base gaben 0.4704 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$
C	68.20	68.10 pCt.
H	7.41	7.25 »

Hr. Prof. Ladenburg schlägt für die neue Base den Namen »Cocäthylin« vor.

Zu ihrer Erkennung können folgende Reactionen dienen: Platinchlorid erzeugt selbst aus sehr verdünnter Lösung des salzsauren Salzes einen gelben Niederschlag, löslich in viel heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten — besonders schön auf Zusatz von Alkohol — in prächtig glitzernden, gelben, rhombischen Blättchen wieder ausfällt.

Goldchlorid giebt einen gelben, sehr schwer löslichen, voluminösen Niederschlag.

Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen, pulverigen Niederschlag, der sich leicht in heissem Wasser löst. Ich habe ferner ein leicht lösliches Pikrat erhalten, das sich bald harzartig zusammenballt und dann schwer löslich wird. Die Alkalien und kohlensauren Alkalien fällen die Base, schwer löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Nach vorläufigen Untersuchungen von Hrn. Prof. Falck besitzt der neue Körper, wie das Cocain, anästhesirende Wirkung.

Ueber andere Homologe vom Cocain, sowie über deren physiologische Wirkung, behalte ich mir vor, der Gesellschaft Mittheilung zu machen.

Kiel, 7. November 1885.

575. A. Ladenburg: Ueber die Imine.

[Zweite Mittheilung.][1])

(Eingegangen am 12. November.)

1. Darstellung von Pentamethylendiamin.

Vor 2 Jahren habe ich durch Vergleichung der Ammoniakderivate von Alkoholen und Säuren auf eine Klasse von Verbindungen hingewiesen, die ich ihrer Analogie mit den Imiden wegen als Imine bezeichnete und von denen ich voraussetzte, dass sie in ähnlicher Weise, wie erstere aus Diamiden, aus den Diaminen durch Ammoniakentziehung entstehen sollten.

$C_4H_4O_2(NH_2)_2$ Succinamid	$C_4H_4O_2NH$ Succinimid
$C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin	C_2H_4NH Aethylenimin (Spermin?).

Damals waren nur wenige Basen bekannt, welche bestimmt der Klasse der Imine zuzuzählen waren, und unter diesen nahmen Piperidin und Coniin die erste Stelle ein. Dementsprechend hatte ich mir zunächst die Aufgabe gestellt, das Piperidin aus dem noch unbekannten Pentamethylendiamin darzustellen, eine Aufgabe, deren Lösung deshalb um so verlockender schien, weil sie gleichzeitig eine vollständige Synthese des wichtigen Piperidins einschloss.

Trotz vieler Bemühungen ist es mir aber damals nicht möglich gewesen, das Ziel zu erreichen und zwar scheiterte ich durch den Mangel einer Methode zur Gewinnung grösserer Mengen von Pentamethylendiamin. Ich konnte allerdings durch die vollständige Analyse eines Platinsalzes darthun, dass es mir gelungen war, Pentamethylendiamin durch Reduction von Trimethylencyanür mittelst Zink und Schwefelsäure erhalten zu haben, allein die Mengen davon waren zu gering und deren Isolirung zu schwierig, um auf dem betretenen Weg zu Ende zu kommen. Ich gab deshalb damals meine Bemühungen vorläufig auf.

Jetzt aber, nachdem ich in der Anwendung von Natrium und Alkohol eine Methode zur Reduction gefunden habe, die sich zur Ueberführung der Pyridin- in Piperidinbasen so vortrefflich bewährt hat, habe ich jene Untersuchungen wieder aufgenommen, in der Hoffnung, das Pentamethylendiamin in grösserer Menge gewinnen zu können, und der Erfolg hat meine Erwartungen übertroffen. Denn ich glaubte mir von vornherein nicht verhehlen zu dürfen, dass bei Anwendung eines alkalischen Reductionsmittels immerhin ein grösserer

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1149.

Theil des Nitrils in Säure unter Ammoniakabspaltung verwandelt werden müsse. Der Versuch hat aber gelehrt, dass dieser Theil verhältnissmässig gering ist und namentlich dann fast verschwindet, wenn man, entgegen den Voraussetzungen, bei möglichst hoher Temperatur arbeitet.

Aus meinen Versuchen geht nämlich hervor, dass man nahezu quantitativ (zu etwa 80 pCt.) Trimethylencyanür in Pentamethylendiamin verwandeln kann, wenn man die Lösung des Cyanürs in absolutem Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann Natrium möglichst rasch einträgt. Auch die Isolirung der Base bietet unter diesen Umständen keinerlei Schwierigkeiten. Nach dem Versetzen mit Wasser wird zunächst der Alkohol abdestillirt, mit dem kleine Mengen von Ammoniak und einer flüchtigen Base, von der weiter unten noch die Rede sein soll, übergehen. Das Pentamethylendiamin wird dann mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt und die Lösung zur Trockne gedampft, wodurch das Chlorhydrat des Pentamethylendiamins als fast farblose, krystallinische Masse und nahezu rein zurückbleibt. Man braucht nur dieses Salz aus Alkohol, in dem es nicht leicht löslich ist, umzukrystallisiren, um es analysenrein zu erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}N_2 . 2HCl$
C	34.10	34.32 pCt.
H	9.54	9.15 »
Cl	40.61	40.50 »

Die Abscheidung der reinen Base aus diesem Salz gelingt sehr leicht, wenn man das Chlorhydrat in wenig Wasser löst, dann Kalilauge und festes Kali hinzufügt und nun wiederholt mit grösseren Mengen von Aether, in dem die Base nicht sehr leicht löslich ist, ausschüttelt. Nach dem Trocknen über festem Kali wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mehrfach fractionirt. Man erhält so direct die wasserfreie Base. Eine Hydratbildung, wie sie bei dem Aethylendiamin stattzufinden scheint, wurde hier nicht beobachtet.

Das Pentamethylendiamin $C_5H_{14}N_2$ ist eine farblose, syrupöse Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Piperidin- und Spermageruch. Der Siedepunkt liegt zwischen 175^0 und 178^0. Das specifische Gewicht, auf Wasser von 4^0 bezogen, beträgt bei 0^0 0.9174. Die Base raucht an der Luft und scheint Kohlensäure und Wasser begierig aufzunehmen. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether schwerer löslich. Ihre Analyse gab mit der Theorie gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.96	58.82 pCt.
H	13.50	13.72 »
N	27.73	27.45 »
	100.19	99.99 pCt.

Das Platindoppelsalz, das schon früher (l. c.) von mir erwähnt und analysirt wurde, erhält man leicht aus dem Chlorhydrat. Sind die Lösungen nicht zu verdünnt, so krystallisirt es sofort aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es in dicken, orangegelben Prismen erhalten, die sich beim Erhitzen schwärzen, ohne vorher zu schmelzen. Mit Rücksicht auf die früher angegebene Analyse wurde jetzt nur der Platingehalt nochmals bestimmt:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}N_2PtCl_6H_2$
Pt	37.67	38.05 pCt.

Wird das Pentamethylendiamin mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, so erstarrt es fast sofort zu einem krystallinischen Acetderivat. Zur Beendigung der Reaction wurde die Mischung unter Anwendung von überschüssigem Anhydrid einige Stunden auf 160—170° erhitzt. Das Product war flüssig und wurde aus einer Retorte destillirt. Zunächst ging Essigsäure und deren Anhydrid über, dann stieg das Thermometer rasch über 360°, so dass es entfernt werden musste. Es destillirt dann ohne Zersetzung eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die alsbald krystallinisch erstarrt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurden kleine, weisse Nädelchen erhalten, die zu Warzen zusammengewachsen sind und deren Analyse auf die Formel eines Diacetylpentamethylendiamins führt:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{10}(NHC_2H_3O)_2$
C	58.54	58.07 pCt.
H	9.89	9.68 »

2. Vollständige Synthese des Piperidins.

Auch die Untersuchung der niedrig siedenden Base hat zu bemerkenswerthen Resultaten geführt.

Schon oben wurde bemerkt, dass mit dem nach der Reduction abdestillirten Alkohol Base übergeht. Diese wurde mit Salzsäure schwach übersättigt, der Alkohol abermals abdestillirt und der Rückstand zur Trockne gebracht. Es wird so eine schwach gefärbte Salzmasse erhalten, die neben Salmiak und salzsaurem Pentamethylendiamin das Chlorhydrat einer leicht flüchtigen organischen Base enthält, deren qualitative Reactionen auf Piperidin deuten.

Um dieses zu isoliren, wurde eine grössere Menge dieses Productes (von der Reduction von etwa 50 g Trimethylencyanür herrührend) auf Base verarbeitet und diese in ätherischer Lösung über Kali getrocknet. Der Aether wurde dann sehr vorsichtig abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Es wurden so einige Gramm einer zwischen 100 und 120° siedenden Base erhalten, die nach Geruch und der fast momentan erfolgenden Bildung des krystallisirenden

Carbonats zu schliessen aus unreinem, d. h. mit Aether, Ammoniak und Pentamethylendiamin gemengtem Piperidin bestand. Zur Reinigung wurde dieselbe in Nitrosamin verwandelt und dieses in ätherischer Lösung über Calciumchlorid entwässert. Nach Entfernung des Aethers destillirte das Nitrosamin fast ohne jede Zersetzung als schwach gelbliche Flüssigkeit bei 214°. Früher wurde der Siedepunkt des Nitrosopiperidins zu 214—217° angegeben.[1] Die Nitrosoverbindung wurde dann in bekannter Weise durch Salzsäuregas zerlegt, das entstandene Chlorhydrat wiederholt mit Wasser abgedampft, dann durch Kochen mit Thierkohle vollständig entfärbt und zur Trockne gebracht, wodurch eine farblose luftbeständige Salzmasse erhalten wurde. Diese wurde noch aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in den schönen, für das Piperidinchlorhydrat charakteristischen, langen, harten Prismen erhalten. Dieselben schmolzen bei 237° zu einer farblosen Flüssigkeit. (Der Schmelzpunkt des ebenso gereinigten, salzsauren Piperidins aus Piperin, der noch nicht bestimmt zu sein scheint, wurde zu 235—237° gefunden.) Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{12}NCl$
C	49.38	49.42 pCt.
H	9.80	9.88 »
N	12.08	11.53 »

Eine weitere Quantität von nahezu reinem salzsaurem Piperidin wurde durch Ausschütteln des abdestillirten Aethers (s. o.) mit Salzsäure erhalten. Dieses wurde zum Theil in Gold-, zum Theil in Platinsalz verwandelt.

Das für das Piperidin durch seine relative Schwerlöslichkeit charakteristische Goldsalz ward aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in kleinen hübschen Krystallen erhalten, die bei 202—204° schmelzen. (Gewöhnliches Piperidingold schmilzt bei 200—202°). Die Goldbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}NAuCl_4H$
Au	46.56	46.32 pCt.

Das bekanntlich sehr leicht lösliche Platindoppelsalz wird durch Abdampfen krystallinisch erhalten und dann aus Alkohol umkrystallisirt, um es von Platinsalmiak und dem Platinsalz des Pentamethylendiamins, die darin so gut wie unlöslich sind, zu trennen. So wurden lange, fein glänzende Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 185° gefunden wurde. Der Schmelzpunkt des Piperidinplatins ist von Königs zu 193° angegeben worden[2]) und auch ich

[1]) Ladenburg und Roth, diese Berichte XVII, 513.
[2]) Diese Berichte XIV, 1856.
[2]) Ibid. XVII, 156.

habe früher für das aus Pyridin gewonnene Salz 193° als Schmelzpunkt gefunden. Neuerdings habe ich das Salz nochmals aus gewöhnlichem Piperidin dargestellt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt dieses Präparats lag bei 185°. Die Aufklärung dieser Differenz bleibt späteren Versuchen vorbehalten.

Die Analyse des synthetischen Piperidinplatins führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{12}NCl)_2PtCl_4$
C	21.24	20.73 pCt.
H	4.52	4.32 »
Pt	33.05	33.58 »

Durch diese Daten halte ich den Nachweis der Identität zwischen dem natürlichen und synthetischen Piperidin für zweifellos erbracht. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$NC - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN + H_8$$
$$= \underbrace{H_2C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2}_{NH} + NH_3$$

Es findet demnach die bisher angenommene Formel des Piperidins durch diese Synthese eine neue und wie mir scheint sehr wesentliche Stütze, auch seine Beziehungen zu den Tri- und Pentamethylenverbindungen sind jetzt vollständig aufgeklärt: das Piperidin ist eben Pentamethylenimin. Doch muss ich darauf hinweisen, dass die Annahme, das Piperidin entstehe bei obiger Reaction aus vorher gebildetem Pentamethylendiamin, verfrüht ist. Denn einige vorläufige Versuche haben mir gezeigt, was ich auch schon früher angab (l. c.), dass die letztere Base nun schwierig Ammoniak abspaltet und noch ist es mir nicht gelungen, die Entstehung von Piperidin auf diesem Wege nachzuweisen, doch werden diese Versuche fortgesetzt.

Nach verschiedenen Richtungen sollen diese Untersuchungen weiter verfolgt und ausgedehnt werden. Zunächst beansprucht schon diese bequeme Methode der Gewinnung von Diaminen ein gewisses Interesse: ist doch bisher nur ein einziges Diamin der Fettreihe, das Aethylendiamin, gründlich untersucht, obgleich in diese Klasse wichtige Verbindungen gehören. Um dies nur an einem Beispiel zu zeigen, erinnere ich hier an die von Brieger durch Fäulniss des Fleischs erhaltene Base $C_5H_{14}N_2$[1]), welche mit dem Pentamethylendiamin isomer ist und vielleicht eine damit ähnliche Constitution besitzt. Brieger ist allerdings der Ansicht, seine Base sei nicht primär. Allein der ihn bestimmende Grund, dieselbe zeige keine Isonitrilreaction, ist nicht stichhaltig. Bekanntlich sind die den Diaminen entsprechenden Iso-

[1]) Diese Berichte XVI, 1168.

nitrile überhaupt noch nicht dargestellt und sie scheinen auch durch die Chlorformreaction nicht gebildet zu werden. Wenigstens hat Hofmann[1]), der das Isocyanäthylen bereits angekündigt hatte, dasselbe in späteren Abhandlungen nicht wieder erwähnt. — Freilich giebt Brieger weiter an, dass seine Base $C_5H_{14}N_2$ bei der Destillation Di- und Trimethylamin abspalte, und wenn diese Beobachtung sich bestätigen sollte, so würde die Fäulnissbase sich wesentlich von dem Pentamethylendiamin unterscheiden. Ich halte es aber noch für möglich, dass das Trimethylamin aus beigemengtem Neurin stammt, dessen Auftreten bei der Fäulniss auch von Brieger erwiesen wurde.[2])

Auch die Imine, deren Darstellungsmethode ich noch zu verbessern hoffe, umfassen eine Reihe wichtiger Körper: nicht nur Piperidin und Coniin sind dahin zu rechnen, auch das Pyrrol, das jüngst von Ciamician und Magnaghi dargestellte Pyrrolidin[3]) und vielleicht das Spermin gehören dahin, wenn letzteres nicht etwa ein Diamin ist. Das Pyrrolidin und seine Derivate werden sich voraussichtlich aus den Imiden durch Reduction gewinnen lassen und es sind schon Versuche im Gang, das Pyrrolidin aus Succinimid darzustellen.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass es mittelst der hier angegebenen Reductionsmethode wahrscheinlich gelingen wird, alle Cyanüre in Amidoverbindungen zu verwandeln und dass ich auch in dieser Richtung meine Versuche fortzusetzen gedenke.

Bei dieser Arbeit wurde ich durch meinen Assistenten Dr. Laun unterstützt, dem ich für seinen Eifer und seine Ausdauer hiermit meinen besten Dank ausspreche.

---

576. A. Ladenburg: Ueber Aethylpyridine und Aethylpiperidine.

(Eingegangen am 12. November.)

Schon vor längerer Zeit habe ich über die aus Pyridinjodäthyl durch Erhitzen auf 290° entstehenden Producte eine vorläufige Mittheilung gemacht, die ich berichtigen (vergl. diese Berichte XVIII, 1588) und ergänzen möchte.

Ich habe jetzt 3 Basen isolirt, welche bei dieser Reaction entstehen, nämlich: 1) α-Aethylpyridin, 2) γ-Aethylpyridin, 3) α-γ-Diäthylpyridin.

---

[1]) Diese Berichte IV, 666.

[2]) Diese Berichte XVII, 515 und 1137.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2079.

1. α-Aethylpyridin.

Diese Base bildet das Hauptproduct der Reaction, und wenn man, wie jetzt geschehen, mit grösseren Quantitäten Substanz arbeitet (es waren etwa 100 g dieser Base gewonnen worden), so erhält man durch Fractioniren diese Base nahezu rein.

Der Siedepunkt liegt bei 150° (früher 152° angegeben). Ihr Platinsalz schmilzt bei 168—170° und ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorhydrat bildet mit Pikrinsäure einen öligen Niederschlag, der rasch krystallisirt und nach dem Umkrystallisiren bei etwa 110° schmilzt, mit weinsaurem Ammoniak entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in schönen Krystallen gewonnen wird, mit molybdänsaurem Ammoniak entsteht ein schwerer, schwach krystallinischer Niederschlag, mit Ferrocyankalium entsteht kein Niederschlag.

Die Analyse der Base ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_9N
C	78.79	78.51 pCt.
H	8.62	8.42 »

Die Analysen des Platin- und Golddoppelsalzes sind früher schon angegeben (diese Berichte XVI, 2061).

Bei der Oxydation dieser Base, die in üblicher Weise ausgeführt wurde, erhielt ich unter Anwendung von 4 g Base 3.5 g picolinsaures und 0.5 g isonicotinsaures Kupfer; daraus könnte man schliessen, dass die Base noch durch 12 pCt. der γ-Verbindung verunreinigt gewesen ist. Ich glaube aber, dass das Verhältniss in der That viel günstiger war, da die Oxydation der γ-Base viel normaler verläuft als die der α-Verbindung. Habe ich doch früher bei der Oxydation dieser Base nur Isonicotinsäure und gar keine Picolinsäure erhalten! (l. c.) Dies mag allerdings theilweise dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die Base weit mehr der γ-Verbindung beigemengt enthielt, ferner habe ich damals verhältnissmässig weniger Oxydationsmittel angewandt, und ein Theil der α-Base ist dadurch der Oxydation entgangen, schliesslich ist auch der Umstand zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von viel isonicotinsaurem Kupfer das picolinsaure Kupfer durch heisses Wasser nicht entzogen werden kann, was schon Weidel hervorgehoben hat, aber der Versuch wird doch nur dann verständlich, wenn man annimmt, die α-Base werde viel leichter verbrannt, als die γ-Base.

Zur vollständigen Identificirung der oben erwähnten Kupfersalze wurden dieselben durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säuren durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Picolinsäure zeigte dann den Schmelzpunkt 135—137°, die Isonicotinsäure den Schmelzpunkt 304°. Von der ersteren wurde noch eine Verbrennung ausgeführt, welche folgende Resultate gab:

[1]) Diese Berichte XVI, 2059.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5NO_2$
C	58.33	58.54 pCt.
H	4.16	4.06 »

Bei der Reduction des α-Aethylpyridins mit Natrium und Alkohol wurde das α-Aethylpiperidin erhalten, welches schon früher[1]), aber irrthümlich als γ-Aethylpiperidin, beschrieben wurde. Der dort gegebenen Beschreibung habe ich nur das specifische Gewicht der Base, das bei 0^0 zu 0.8674, den Schmelzpunkt des Platinsalzes, der zu 178^0 gefunden wurde, und dessen Analyse hinzuzufügen. Diese gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_9[C_2H_5]NHHCl)_2PtCl_4$
C	26.11	26.42 pCt.
H	4.96	5.04 »

Eine weitere Untersuchung der Derivate dieser Base, von der mir grössere Mengen zur Verfügung stehen, ist im Gange.

2. γ-Aethylpyridin.

Von dieser Base findet sich etwa halb so viel als von der entsprechenden α-Verbindung in dem Reactionsgemisch. Schon aus diesem Grunde führt die Fractionirung allein hier zu einem weit weniger günstigen Resultat. Die Fraction 165—170^0 enthält noch ziemlich viel α-Base. Die reine γ-Base kann aber daraus verhältnissmässig leicht abgeschieden werden, da fast alle ihre Salze weit schwerer löslich sind als die entsprechenden α-Verbindungen. Zur Trennung eignen sich namentlich die Platinsalze und die Ferrocyanate. Die erste Methode führt zu reinerem Product, bedingt aber grösseren Verlust, es wurde daher meist die zweite gewählt, und das so gewonnene Product im gegebenen Fall noch in Platinsalz verwandelt und dieses umkrystallisirt.

Zur Reinigung mittelst des Ferrocyanats wird die stark salzsaure Lösung der Base mit einer concentrirten Blutlaugensalzlösung (1 Theil Salz in 3 Theilen Wasser) so lange versetzt als noch ein Niederschlag entsteht und dieser an der Pumpe abgesaugt. Der Niederschlag wurde dann mit Kali zerlegt und so die Base regenerirt.

Das γ-Aethylpyridin ist eine widrigriechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 164—166^0. Das specifische Gewicht bei 0^0 ist 0.9522, dasselbe bei 20^0: 0.9358.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für C_7H_9N
C	78.34	78.46	78.50 pCt.
H	8.96	8.79	8.42 »
N	—	12.95	13.08 »

[1]) Diese Berichte XVII, 388.

In seinen Reactionen gleicht es dem α-Aethylpyridin, nur liefert es in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium einen Niederschlag, was bei der α-Verbindung nicht der Fall ist.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich und lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Es wird so in gut ausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 208° gewonnen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	27.07	26.98 pCt.
H	3.76	3.21 »

Das Goldsalz bildet schöne, goldgelbe glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 138°. Das Pikrat bildet dünne gelbe Nadeln, die bei 163° schmelzen.

Zur Oxydation wurde eine durch das Platinsalz gereinigte und aus diesem wieder abgeschiedene Base benutzt. Dieselbe lieferte kein in Wasser lösliches Kupfersalz. Die durch H_2S abgeschiedene Säure war in Wasser schwer löslich und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 303°. Es war also nur Isonicotinsäure entstanden.

Die Reduction des γ-Aethylpyridins mittelst Natrium und Alkohol verläuft lange nicht so günstig, wie die der α-Verbindung. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, gelangt man zum Ziel, und zur vollständigen Reduction muss das Verfahren bisweilen wiederholt werden. Dazu kommt, dass das Chlorhydrat dieser Base nicht luftbeständig ist und daher durch Abpressen nicht gereinigt werden kann, während andererseits die Verwandlung in Nitrosamin sehr grosse Verluste bedingt und doch kein reines Product liefert.

Die durch möglichst vollständige Reduction gewonnene Base ward daher durch Fractioniren gereinigt. Der Siedepunkt liegt bei 156—158°. Der Geruch ist unangenehm und an Piperidin erinnernd. In Wasser ist die Base wenig löslich und zwar in kaltem leichter als in heissem. Ihr specifisches Gewicht bei 0° beträgt 0.8759. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N$
C	74.19	74.33 pCt.
H	13.28	13.27 »

Das Platinsalz krystallisirt in gelben Blättchen, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und ward aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 173—174°. Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	30.66	30.62 pCt.

Das Goldsalz fällt erst ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schöne goldgelbe Blätter, die bei 105° schmelzen. Die Goldbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NAuCl_4H$
Au	43.55	43.44 pCt.

Auch die Abkömmlinge dieser Base sollen später mit Rücksicht auf eine Synthese des Tropidins weiter studirt werden.

Hier möge noch eine Zusammenstellung der bisher bekannten monalkylirten Pyridine und Piperidine Platz finden.

Pyridinreihe.

	α		β		γ	
	dargestellt von	Siedepunkt	dargestellt von	Siedepunkt	dargestellt von	Siedepunkt
Methylverbindung	Weidel	129° (Lange)	Baeyer	142—144° (Hesekiel)	Behrmann und Hofmann	142—144°
Aethylverbindung	Ladenburg	150°	Williams	166° (Wischnegradsky)	Ladenburg	165—167°
Propylverbindung	Hofmann	166—168°	?	?	?	?
Isopropylverbindung	Ladenburg	158—159°	?	?	Ladenburg	177—178°

Piperidinreihe.

	α		β		γ	
Methylverbindung	Ladenburg und Roth	118—119°	Hesekiel	124—125°	?	?
Aethylverbindung	Ladenburg	142—145°	Wischnegradsky	?	Ladenburg	156—158°
Propylverbindung	Giesecke	166—166.5° (Ladenburg)	?	?	?	?
Isopropylverbindung	Ladenburg	159.5—160°	?	?	Ladenburg	?

Bemerkenswerth ist in der Reihe der Pyridinverbindungen die bei 2 Gliedern beobachtete Uebereinstimmung der Siedepunkte zwischen β- und γ-Verbindungen und ferner die grosse Siedepunktsdifferenz zwischen entsprechenden Pyridin- und Piperidinderivaten in den ersten Gliedern, die bei den höhern Gliedern wenigstens in der α-Reihe völlig verschwindet.

3. α-γ-Diäthylpyridin.

Diese Base entsteht beim Erhitzen des Pyridinäthyliumjodürs nur in sehr kleiner Menge und kann aus dem Reactionsgemisch nur beim Arbeiten mit grösseren Mengen durch Fractioniren isolirt werden. Dass die so gewonnene Base rein war, will ich nicht behaupten, vielleicht war sie noch mit einer isomeren Verbindung gemengt.

Der Siedepunkt der Base liegt bei 187—188°. Sie ist in Wasser schwer löslich und besitzt einen unangenehmen Geruch. Die Dampfdichtebestimmung führte zum Molekulargewicht 138.9, während die Formel $C_9H_{13}N$: 135 verlangt. Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}N$
C	79.61	80.0 pCt.
H	9.72	9.63 »

Die Constitution der Base ward durch deren Oxydation festgestellt, welche in üblicher Weise durch Kaliumpermanganat vorgenommen wurde. Zur Reinigung der entstandenen Säure erwies sich das Kupfersalz als unzweckmässig, da dasselbe in überschüssigem Kupferacetat sehr leicht löslich ist. Es wurde deshalb das bei der Oxydation gewonnene Kaliumsalz in Silbersalz übergeführt, das einen schleimigen voluminösen Niederschlag bildet, der nach vollständigem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. So erhielt ich verhältnissmässig ansehnliche Mengen einer krystallinischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Säure, die zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 235° gewonnen wurden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure führte zur Formel einer Pyridindicarbonsäure.

	Gefunden	Ber. f. $C_7H_5NO_4$
C	50.01	50.29 pCt.
H	3.54	3.00 »

Die an der Luft getrocknete Säure enthält noch 1 Molekül Krystallwasser; was sie bei 110° vollständig abgiebt:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.13	9.75 pCt.

Die trockne Säure wird beim Befeuchten mit Eisensulfatlösung blutroth, ihre wässrige Lösung durch dasselbe Reagenz gelbroth ge-

färbt. So lange sie feucht und namentlich nicht ganz rein ist, färbt sie das Papier roth. Ihre wässrige, warme Lösung wird durch Bleiacetat krystallinisch in Nadeln gefällt, während die neutrale Ammonsalzlösung der Säure mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ und Bleiacetat amorph gefällt wird. Das aus saurer Lösung entstehende Bleisalz ist also wahrscheinlich ein saures Salz. Das neutrale Ammonsalz lässt sich in hübschen Krystallen erhalten. Beim Erhitzen der trocknen Säure sublimirt eine andere Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt (300°) als Isonicotinsäure erkennen liess.

Danach kann man wohl nicht bezweifeln, dass die durch Oxydation entstandene Dicarbonsäure mit der von Roth und mir kürzlich beschriebenen α-γ-Lutidinsäure[1]), also auch mit Weidel und Herzig's Lutidinsäure und mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure identisch ist. Durch die inzwischen gemachten Beobachtungen von Voigt[2]) ist die Identität jener 3 Säuren, die damals schon behauptet wurde, nur wahrscheinlicher geworden.

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der eifrigen und dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. Laun zu erfreuen.

577. A. Ladenburg: Einfache Methode zur Ortsbestimmung in der Pyridinreihe.

(Eingegangen am 12. November.)

Die einzige bisher bekannte Methode der Ortsbestimmung von Pyridinabkömmlingen, welche bekanntlich von Skraup aufgefunden wurde, eignet sich für Vorlesungszwecke deshalb nicht, weil sie einige complicirte Bildungen von Chinolinderivaten zur Grundlage hat, welche in einer Vorlesung offenbar erst viel später behandelt werden können. Ich glaube daher hier eine andere einfache Methode mittheilen zu dürfen, wenn auch einzelne der Schlüsse nicht immer den wünschenswerthen Grad von Sicherheit besitzen. Da sich die Resultate mit denen von Skraup decken, so glaube ich sie immerhin für den genannten Zweck empfehlen zu dürfen.

Unter den bisher bekannten 5 Pyridindicarbonsäuren[3]) existirt nur eine, die Cinchomeronsäure, welche beim Erhitzen 2 Monocarbonsäuren,

---

[1]) Diese Berichte XVII, 916.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 228, 54.

[3]) Zu Hantzsch's Ansicht der Identität von Isocinchomeronsäure mit $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure kann ich mich vorläufig noch nicht bekennen.

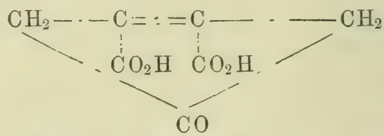
Isonicotinsäure und Nicotinsäure, liefert, während die anderen nur 1 Monocarbonsäure resp. Pyridin selbst erzeugen. Daraus folgt ohne weiteres, dass der Cinchomeronsäure weder die Constitution $\alpha\alpha'$ noch $\beta\beta'$ zukommen kann. Aber auch die Stellung $\alpha\beta$ ist ausgeschlossen, da diese der Chinolinsäure angehört, welche beim Erhitzen Nicotinsäure erzeugt. Ganz ebenso wird sich eine Säure $\alpha\beta'$ beim Erhitzen verhalten, die vielleicht noch unbekannt ist, jedenfalls nicht durch die Cinchomeronsäure repräsentirt wird. Für diese bleiben also nur die Stellungen $\alpha\gamma$ und $\beta\gamma$ übrig, und daraus folgt, dass entweder Nicotinsäure oder Isonicotinsäure das Carboxyl in γ-Stellung enthalten muss. Der Nicotinsäure kann aber, ihrer Entstehung aus Chinolinsäure halber, nur die α- oder β-Stellung zukommen, daher folgt für die Isonicotinsäure die γ-Stellung.

Die Cinchomeronsäure geht bekanntlich durch Natriumamalgam in Cinchonsäure, $C_7H_6O_5$, und diese bei der trockenen Destillation unter Kohlensäureabspaltung in Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$, über. Die diesem Anhydrid entsprechende Säure muss aber die beiden Carboxyle benachbart enthalten, da sie aus α-Dichlorpropionsäure dargestellt werden kann. Dasselbe gilt wohl auch von der Cinchonsäure und der Cinchomeronsäure [1]). Es hat daher die zweite aus der letzteren beim Erhitzen entstehende Säure, die Nicotinsäure, die β-Stellung und daher bleibt für Picolinsäure nur die α-Stellung.

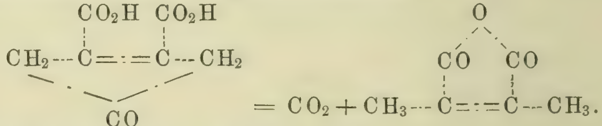
Beachtet man nun weiter, dass beim Erhitzen einer Pyridindicarbonsäure niemals die Entstehung von Picolinsäure wahrgenommen wurde, so kommt man zu dem Schluss, dass das in α-Stellung befindliche Carboxyl zuerst abgespalten wird [2]), und dieses wieder erlaubt die Stellungs-

---

[1]) Ich halte diesen Schluss nicht für ganz streng, aber doch für wahrscheinlich richtig. Als Formel für die Cinchonsäure könnte man die folgende vielleicht annehmen:



Sie wäre dann eine zweibasische Säure und die von Weidel beschriebenen Salze müssten 1 Molekül Wasser enthalten. Beim Erhitzen spaltet sich aus den benachbarten Carboxylgruppen der Cinchonsäure Wasser ab und so bildet sich Kohlendioxyd und Pyrocinchonsäureanhydrid:



[2]) Vergl. auch Skraup, Monatsh. I, 800.

frage aller Pyridindicarbonsäuren zu entscheiden. So kam ich z. B. auch dazu, die von Roth und mir jüngst isolirte Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 226° [1]), weil sie beim Erhitzen nur Pyridin liefert, als $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure anzusprechen [2]). Es war also nicht, wie Hantzsch meint [3]), der niedrige Siedepunkt der Base, aus der sie entstand, der mich zu dieser Ansicht führte.

---

578. A. Liebrecht: Reduction des Nicotins.

[Mittheilung aus dem Kieler Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. November.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich nach einer von demselben angegebenen Methode Nicotin — mittels Natrium und Alkohol — der Reduction unterworfen. Das Reactionsproduct wurde, nach Zersetzung des gebildeten Natriumalkoholats durch Wasser, mit Wasserdämpfen abdestillirt. Hierbei ging in reichlicher Menge eine Base über, von welcher das salzsaure Salz durch Neutralisiren und Eindampfen dargestellt wurde. Dieses bildet eine syrupöse braune Masse und zeigte im Verhalten mannigfache Verschiedenheit von dem salzsaurem Nicotin. Während Nicotin noch in stark verdünnter Lösung mit Platinchlorid und ebenso mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag giebt, wird die reducirte Base von $HgCl_2$ erst in stark concentrirter Lösung niedergeschlagen und zwar als Oel, welches später in schönen Krystallen erstarrt. Platinchlorid giebt selbst in concentrirten Lösungen keinen Niederschlag.

Lässt man das Platin-Doppelsalz auskrystallisiren, so erscheint es in schönen, dunkelrothen Krystallen, die bei 202° glatt schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4$
C	20.64	20.80 pCt.
H	4.32	3.81 »
Pt	33.85	33.70 »

Es haben sich also 6 Atome Wasserstoff an das Nicotin addirt, und es ist ein Körper entstanden, der sich ebenso zum Piperidin verhält wie das Dipyridyl zum Pyridin. Derselben Nomenclatur zufolge ist der Körper als Dipiperidyl anzusprechen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 52.

[2]) Diese Berichte XVIII, 918.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1749.

Dipyridyl: C_5H_4N
$\vdots$
C_5H_4N

Dipiperidyl: $C_5H_{10}N$
$\vdots$
$C_5H_{10}N$.

Das salzsaure Salz dieser Base lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, ist aber sehr zerfliesslich.

Das Goldsalz scheidet sich als Oel ab, welches krystallinisch erstarrt.

Eine Jod-Jodkalium-Lösung giebt ein Perjodid, welches sich ebenfalls ölig ausscheidet und nach einiger Zeit auskrystallisirt.

Das Pikrat erscheint krystallisirt und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Dipiperidyl ist eine secundäre Base, die durch Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeht. Die Nitrosoverbindung, welche sich als Oel klar aus der Flüssigkeit abscheidet, ist in Aether sowohl wie in Benzol schwer und nicht vollständig löslich. Dieser Körper ist deswegen interessant, weil er eine neue Klasse von Verbindungen repräsentirt; da nämlich die reducirte Base zwei Piperidinkerne enthält, war es von vornherein wahrscheinlich, dass bei der Behandlung mit Natriumnitrit auch 2 NO-Gruppen eintreten würden. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$	Berechnet für $C_{10}H_{19}N_2(NO)$
N	24.3	24.8	21.31 pCt.

Der entstandene Körper ist also:

Dinitrosodipiperidyl $C_5{-}{-}{-}H_9N(NO)$
$\vdots$
$C_5{-}{-}{-}H_9N(NO)$.

Die Nitrosoverbindung wurde bisher zur Reinigung der reducirten Base angewandt; dies erscheint aber nicht zweckmässig wegen ihrer ungemein schweren Zerlegung durch Salzsäure. Die Base wurde auch abgeschieden, konnte aber noch nicht rein erhalten werden; ihr Geruch erinnert lebhaft an Piperidin, von dem aber ihre andere Eigenschaften abweichen.

Zur Reindarstellung der Base ist nun ein anderer Weg eingeschlagen worden, der bessere Resultate verspricht, und zwar mit Hülfe des oben erwähnten Quecksilbersalzes.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein Vorversuch durch Destillation des salzsauren Salzes mit Zinkstaub in die Pyridinreihe zu gelangen, von Erfolg war.

579. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber die isomeren Malontoluidsäuren.

[Aus dem neuen chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben nach dem gleichen Verfahren, nach welchem der Eine von uns die Malonanilidsäure[1]) erhielt und wir gemeinschaftlich die Malon-*p*-toluidsäure[2]) gewonnen haben, auch die Malon-*o*-toluidsäure und die Malon-*m*-toluidsäure dargestellt und die isomeren Säuren einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Malon-*p*-toluidsäure, $\overset{(p)}{CH_3}C_6H_4NHCOCH_2COOH$. Wie wir bereits früher angegeben haben, ist der Schmelzpunkt dieser Säure kein scharfer. Langsam erwärmt, beginnt dieselbe bereits unterhalb 146° zu erweichen und schmilzt bei etwa dieser Temperatur unter Kohlensäureabgabe. Taucht man den Körper jedoch in ein bereits auf 154° erhitztes Bad, so tritt Schmelzung und Zersetzung erst bei 156° ein. Die Säure krystallisirt aus Wasser und Alkohol, in welchen Lösungsmitteln sie ziemlich leicht löslich ist, in langen, farblosen Nadeln, löst sich in Aether und Chloroform und färbt sich bei längerem Stehen im Licht schwach röthlich.

Analyse:

	Berechnet für $CH_3C_6H_4NHCOCH_2COOH$	Gefunden
C	62.17	61.91 pCt.
H	5.69	5.93 »
N	7.25	7.63 »

Malon-*p*-toluidsaures Calcium, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 4^1/_2 H_2O$, durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 120°.

Analyse:

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 4^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	16.04	15.48 pCt.
	Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	9.43	9.48 pCt.

Malon-*p*-toluidsaures Baryum, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 5H_2O$, erhält man leicht beim Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum. Die heiss filtrirte Lösung lässt das Salz in glänzenden, farblosen Säulen fallen. Es giebt sein Krystallwasser bei 120° ab.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 736.

[2]) Diese Berichte XVII, 740.

Analyse:

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 5H_2O$		Gefunden
H_2O	14.73	14.41 pCt.

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	26.29	26.73 pCt.

Malon-*p*-toluidsaures Silber fällt als käsiger, weisser Niederschlag beim Vermischen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber und bildet, aus Wasser umkrystallisirt, feine Nädelchen, welche sich am Licht sehr leicht dunkel färben.

Malon-*p*-toluidsaures Kupfer, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$, erhält man beim Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer als schwerlöslichen, grünlichen Niederschlag. Kocht man das Salz mit viel Wasser, so geht es allmählich in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in Form einer grünweissen, voluminösen Masse aus. Unter dem Mikroskop erscheint dieselbe als aus ausserordentlich feinen, haarartig gekrümmten Nädelchen bestehender Filz. Das Salz verliert sein Wasser bei 130—133°.

Analyse:

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	7.45	7.03 pCt.
Cu	13.04	12.47 »

Die Elementaranalyse des lufttrockenen Salzes ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$		Gefunden
C	49.68	49.25 pCt.
H	4.98	5.34 »

Malon-*p*-toluidsaures Zink ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen.

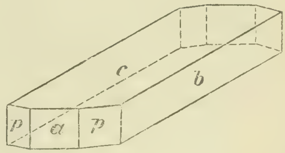
Die exacte Bestimmung des Krystallwassers der Salze der Malon-*p*-toluidsäure ist dadurch sehr erschwert, dass sie dasselbe erst bei Temperaturen entlassen, die denjenigen sehr nahe liegen, bei denen bereits tiefer gehende Zersetzung eintritt.

Malon-*p*-toluidsäureäthylester, $C_{10}H_{10}NO_3 . C_2H_5$. Zur Darstellung wird die Säure in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung angeleitet. Nach eintägigem Stehen versetzt man mit Wasser. Der Ester fällt als Oel, das bald zu farblosen Blättchen erstarrt. Dieselben lösen sich in Alkohol sehr leicht und beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in grossen, prächtig ausgebildeten Krystallen aus.

Hr. Professor Haushofer in München, welcher die Güte hatte, dieselben krystallographisch zu untersuchen, berichtet darüber Folgendes:

»Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und repräsentiren die Combination

$0P(c)$, $\infty \breve{P} \infty (b)$, $\infty \bar{P} \infty (a)$, $\infty P (p)$.



Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis, prismatisch gestreckt nach der Achse a; die Prismenflächen p treten oft sehr zurück. Sehr vollkommen spaltbar nach b, minder vollkommen nach c. Das daraus nur unvollständig abzuleitende Axenverhältniss: $a:b:c = 0.9320:1:?$.

Gemessen:

$$p:p = *94^0 2'.$$
$$p:a = 137^0 1'.$$
$$b:p = 132^0 54'.$$

Ebene der optischen Axen die Basis; erste Mittellinie die Verticalaxe; Character der Doppelbrechung positiv, $\varrho > v$.«

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}NO_3 . C_2H_5$	Gefunden
C	65.15	64.99 pCt.
H	6.78	6.90 »

Malon-*o*-toluidsäure, $\overset{(o)}{C}H_3C_6H_4NHCOCH_2COOH$. Die Säure löst sich in Wasser, zumal in heissem, sehr leicht, und zwar leichter als die Parasäure. Sie ist leicht löslich auch in Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer, farbloser Nadeln, welche sich am Licht schwach röthlich färben. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Wie die Parasäure zersetzt sich dieselbe beim Erhitzen zum Schmelzen unter Kohlensäureabgabe. Daher wurde der Schmelzpunkt, je nachdem man die Substanz rascher oder weniger rasch erhitzte, bei verschiedenen zwischen 138—143° liegenden Temperaturen gefunden.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.17	62.58 pCt.
H	5.69	5.90 »
N	7.25	7.72 »

Malon-*o*-toluidsaures Calcium, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 3H_2O$, durch Kochen einer concentrirten, wässrigen Lösung der Säure mit

kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt aus der heissen Lösung in warzig gruppirten, kleinen Nädelchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es verliert sein Krystallwasser bei 110°.

Analyse:

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	11.29	11.69 pCt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	9.43	9.29 pCt.

Malon-*o*-toluidsaures Baryum, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + H_2O$. Die wässerige Lösung des Salzes lässt beim Eindunsten über Schwefelsäure breite, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln fallen. Das Krystallwasser entweicht bei 120°.

Analyse:

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O	3.34	3.8 pCt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	26.29	26.24 pCt.

Malon-*o*-toluidsaures Kupfer, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$. Das Kupfersalz erhält man durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer. Aus dem Filtrat scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, glänzenden, grünblauen Prismen ab.

Analyse:

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
C	49.68	49.63 pCt.
H	4.96	4.99 »
Cu	13.04	12.93 »

Das Salz verlor beim Erhitzen auf 120° das Krystallwasser nur zum kleinsten Theil, bei 127° trat bereits tiefer gehende Zersetzung ein.

Malon-*o*-toluidsäureäthylester, $C_{10}H_{10}NO_3 . C_2H_5$. Man löst die Säure in wasserfreiem Alkohol, sättigt mit trocknem Salzsäuregas, versetzt sodann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen eine krystallinische Masse, die beim freiwilligen Verdunsten einer mit hochsiedendem Ligroïn versetzten ätherischen Lösung in schönen, langen, schmalen Säulen krystallisirt. Der Ester schmilzt bei 73—74°.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	65.15	64.85 pCt.
H	6.78	7.29 »

Malon-*m*-toluidsäure, $\overset{(m)}{CH_3}C_6H_4NHCOCH_2COOH$. Die Säure scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung als Oel ab, das zu grossen, glänzenden, bei 99—101° schmelzenden Blättern erstarrt. Die Malon-*m*-toluidsäure zersetzt sich, zum Unterschied von ihren Isomeren, erst bei einer oberhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.17	62.23 pCt.
H	5.69	5.65 »

Kiel, im Juni 1885.

---

580. L. Rügheimer: Ueber die Bildung von Chinolinderivaten bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die malonsauren Salze primärer aromatischer Basen.

[Aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im März v. J. berichtete ich über eine Synthese von Chinolinabkömmlingen durch Behandeln der im Ammoniakrest durch aromatische Radicale substituirten Malonamidsäuren, Säuren von der Art der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, mit Phosphorpentachlorid. Die Versuche zur Herstellung solcher Säuren, um von ihnen ausgehend zu Chinolinderivaten zu gelangen, sind bereits viel früher begonnen. Leider war ich s. Z. durch Krankheit verhindert, diese Untersuchungen in erwünschter Weise zu fördern. Anstoss zur Aufnahme derselben gab die interessante Beobachtung von Fittig und Erdmann, dass sich Phenylisocrotonsäure in glatter Weise in α-Naphtol überführen lässt [1]). Vergleicht man die Formeln der Phenylisocretonsäure und der Malonanilidsäure,

$$C_6H_5-CH=CHCH_2COOH$$
$$C_6H_5-NH-COCH_2COOH,$$

so sieht man, dass, wenn es gelingt, in der letztgenannten Säure doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff herbeizuführen, man zu einem Körper von solcher Constitution gelangt, dass man an-

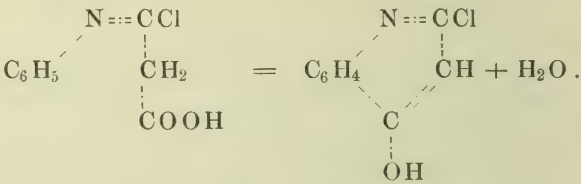
[1]) Diese Berichte XVI, 43.

nehmen durfte — wenn man die analoge Structur des Naphtalins und des Chinolins in Betracht zieht — von diesem Körper ausgehend durch Condensation zu einem Derivat des Chinolins zu gelangen. Glückte der Versuch, so war offenbar die Perspective auf eine grosse Reihe analoger Synthesen von Chinolinabkömmlingen eröffnet.

Als solches Mittel nun, welches voraussichtlich in der Malonanilidsäure doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff herbeiführen konnte, erschien u. A. das Phosphorpentachlorid, welches nach Wallach auf Amide in der Weise einwirkt, dass sich zunächst Amidchloride und dann unter Salzsäureabspaltung Imidchloride bilden. Aus Malonanilidsäure, $C_6H_5NHCOCH_2COOH$, sollte unter der Einwirkung des Phosphorpentachlorids das Imidchlorid

$$C_6H_4NHCOCH_2COOH + PCl_5 = C_6H_5N{=}CClCH_2COOH + POCl_3 + HCl,$$

entstehen, das dann voraussichtlich durch die Chloride des Phosphors weiter zu α-Chlor-γ-oxychinolin condensirt werden konnte.



War das Hydroxyl in diesem Körper durch Einwirkung der Chloride des Phosphors leicht durch Chlor ersetzbar, so war die Bildung von Dichlorchinolin zu erwarten [1]). Ich konnte s. Z. die Bildung von Dichlorchinolin bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Malonanilidsäure nicht mit Sicherheit nachweisen, sondern erhielt selbst dann Trichlorchinolin, wenn ich die Mengen der aufeinander wirkenden Substanzen entsprechend der Gleichung

$$\underset{\text{Malonanilidsäure}}{C_9H_9NO_3} + 3PCl_5 = \underset{\text{Dichlorchinolin}}{C_9H_5Cl_2N} + 3POCl_3 + 4HCl$$

wählte.[2]) Sieht man indessen von dem Eintritt eines dritten Chloratoms ab, so lassen es später in Gemeinschaft mit Herrn Hoffmann (vergl. die folgende Abhandlung) aufgefundene Thatsachen kaum mehr zweifelhaft erscheinen, dass die Bildung von Chinolinabkömmlingen

---

[1]) Die Untersuchungen waren bereits im Gange, als die Arbeit von Knorr (diese Berichte XVI, 2593) über die Bildung von α-Methyl-γ-oxychinolin aus Anilin und Acetessigester erschien, durch welche die Wahrscheinlichkeit, auf dem angedeuteten Wege zum gewünschten Ziele zu gelangen, wesentlich erhöht wurde.

[2]) Diese Berichte XVII, 738.

bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure und deren Homologen in der That im Grossen und Ganzen in der oben auseinandergesetzten Weise verläuft.

Wir haben unser Augenmerk auf das Vorhandensein von Oxychinolinen unter den Producten der Reaction gerichtet, welche, wenn obige Vorstellung über den Verlauf des fraglichen Processes richtig war, vor der Bildung der gechlorten Chinoline als Zwischenproducte auftreten mussten.

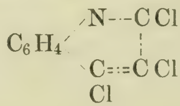
Wir konnten in der That Körper von den Eigenschaften gechlorter γ-Oxychinoline unter den Producten der in Rede stehenden Condensation bei allen bis jetzt eingehender studirten Processen, d. i. unter den Producten der Condensation zwischen Anilin, Para- und Orthotoluidin einerseits und Malonsäure andererseits, auffinden. Indessen tritt die Bildung von Oxychinolinen bei der Condensation zwischen Anilin und Malonsäure und p-Toluidin und Malonsäure, wenigstens bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen, in dem Maasse zurück und ist die Reindarstellung derselben mit so grossen Verlusten verknüpft, dass wir auf eine Untersuchung derselben verzichteten. Dagegen tritt unter denselben Bedingungen bei der Condensation zwischen Orthotoluidin und Malonsäure die Bildung des Trichlortholuchinolins zurück und statt dessen erhält man Dichlor-γ-oxytoluchinolin, $\overset{o}{C}H_3C_6H_3 . N . Cl_2(\overset{\gamma}{O}H)$, in grösserer Menge, so dass wir dasselbe einem hinreichend eingehenden Studium unterwerfen konnten (vergl. die folgende Abhandlung).

Bedenkt man, dass Phosphorpentachlorid auf die Salze der Aminbasen zunächst unter Bildung der Amide einwirkt, so lag es nahe, den Versuch zu machen, unter Umgehung der vorherigen Herstellung der Malonamidsäuren (wie ich die Säuren kurz nennen will) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sauren malonsauren Salze der Aminbasen zu denselben Chinolinabkömmlingen zu gelangen.

In der That ist Phosphorpentachlorid befähigt, auch die sauren malonsauren Salze primärer aromatischer Aminbasen zu Abkömmlingen des Chinolins zu condensiren. Allerdings tritt in diesem Falle die Bildung von anderen Producten in weit stärkerem Grade hervor, als bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechenden Malonamidsäuren. Da indessen die Ausbeute bei Herstellung der letzteren, Dank ihrer leichten Zersetzlichkeit, durchaus nicht als befriedigend bezeichnet werden kann, so erscheint die Benutzung der malonsauren Aminbasen als Ausgangsmaterial trotzdem vortheilhafter.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Malonamidsäuren, resp. die malonsauren Salze primärer aromatischer Aminbasen tritt ein Chloratom mehr in die entstehenden Chinolinverbindungen ein,

als man nach den obigen Auseinandersetzungen erwarten sollte. Die Annahme ist gewiss nicht unberechtigt, dass das fragliche Chloratom in β-Stellung im Pyridinring steht und sein Eintritt in der Weise zu erklären ist, dass vor der Ringschliessung ein Wasserstoffatom der Methylengruppe der Malonsäure, resp. Malonamidsäure durch Chlor substituirt wird, so dass also dem aus malonsaurem Anilin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehenden Trichlorchinolin — es sei dieses hier als Beispiel gewählt — die Constitution



zukommen würde.

Für die gemachte Annahme spricht die Thatsache, dass wir bei der fraglichen Reaction neben den Chinilinkörpern immer das Auftreten gewisser Abkömmlinge der Dichloressigsäure in beträchtlicher Menge beobachten konnten. So bilden sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Anilin Dichloracetanilid, $C_6H_5NHCOCHCl_2$, auf die malonsauren Toluidine die entsprechenden Dichloracettoluide, also Körper, deren Auftreten doch wohl nur in der Weise erklärt werden kann, dass unter dem Einfluss von Phosphorchlorid beide Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor ersetzt werden und nachträglich Kohlensäureabspaltung stattfindet.

Meine Bemühungen, die Stellung des fraglichen Chloratoms mit voller Sicherheit nachzuweisen, haben bis jetzt nicht zum Resultat geführt. Auf tartronsaures Anilin wirkt Phosphorpentachlorid unter Bildung von Dichloracetanilid ein; Trichlorchinolin entsteht bei diesem Processe nicht. Auch haben wir verschiedene der von uns erhaltenen Chinolinkörper der Oxydation unterworfen, in der Hoffnung, zu Producten zu gelangen, welche über die Stellung des fraglichen Chloratoms Auskunft geben, ohne zum gewünschten Ziele zu gelangen. Indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir mehrfach bei den in Rede stehenden Reactionen das Auftreten von zweifach im Pyridinring substituirten Chinolinen neben den dreifach substituirten beobachtet haben; doch sind die Bedingungen, unter denen sich die ersteren bilden, noch nicht festgestellt.

Kiel, im October 1885.

581. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber im Pyridinring substituirte Toluchinoline.

[Aus dem neuen chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

α-β-γ-Trichlorparatoluchinolin, $C\overset{p}{H_3}C_6H_4NC_3\overset{\alpha\beta\gamma}{Cl}$.

Ueber die Darstellung dieses Körpers aus Malontoluidsäure haben wir bereits früher berichtet[1]). Er bildet sich auch bei der Behandlung von saurem malonsaurem *p*-Toluidin mit Phosphorpentachlorid. Zur Darstellung des malonsauren Toluidins wurde die Malonsäure in einen Mörser gebracht, mit alkoholfreiem Aether überschichtet und unter Reiben mit dem Pistill die ätherische Lösung einer der Malonsäure gleichen Menge *p*-Toluidins nach und nach eingetragen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das bleibende Salz über Schwefelsäure getrocknet.

Je 5 g dieses Salzes übergossen wir in einem durch Chlorcalciumrohr geschlossenen Kolben mit 50 g trocknem Benzol und trugen nach und nach unter häufigem Schütteln 25 g Phosphorchlorid in kleinen Portionen ein. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und sodann das bei Wasserbadtemperatur Flüchtige abdestillirt. Den bleibenden Rückstand verarbeitet man am besten folgendermaassen: Man versetzt mit Wasser, stumpft den grössten Theil der Säure mit Natronlauge ab und destillirt mit Wasserdämpfen. Das mit den letzteren übergehende feste Product besteht der Hauptsache nach nicht aus Trichlortoluchinolin, sondern aus Dichloracetparatoluid, von welchem weiter unten noch die Rede sein soll. Man trennt die beiden Körper am besten mit Hülfe von kalter, concentrirter Salzsäure, in welcher das Trichlortoluchinolin leicht, das Dichloracettoluid nicht oder kaum löslich ist. Man übergiesst das Gemenge in einem verschliessbaren Gefäss mit concentrirter Salzsäure und lässt unter häufigem Umschütteln einen Tag lang stehen. Nach der Filtration durch Glaswolle wird der Rückstand nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die salzsauren Lösungen lassen beim Verdünnen mit Wasser das Trichlortoluchinolin in farblosen Flocken fallen, die man nur zu sammeln und einmal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um den Körper vollständig rein zu erhalten.

Das Trichlor-*p*-toluchinolin ist unlöslich in Wasser; es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und ertheilt denselben einen eigenthüm-

[1]) Diese Berichte XVII, 740.

lichen, an Chinolin erinnernden Geruch. Derselbe, für diesen Körper und die analog constituirten, aus den isomeren Toluidinen dargestellten Chinolinabkömmlinge charakteristische Geruch tritt beim Erwärmen des Körpers auf dem Wasserbade auf. Das Trichlorparatoluchinolin ist löslich in Alkohol, zumal in heissem, in Ligroïn, Eisessig, Aether und Benzol, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer Nadeln, welche glatt bei 134° schmelzen. Es ist eine schwache Base, löst sich in concentrirten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure leicht auf, fällt aber bei nachherigem Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser wieder aus. Das salzsaure Salz kann man durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung des Körpers in wasserfreiem Aether in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlags erhalten. Wasser zersetzt das Salz wieder. Platinchlorid erzeugt in den Lösungen in concentrirter Salzsäure oder Alkohol keinen Niederschlag, ebensowenig Pikrinsäure. Auch gelang es uns nicht, ein Jodmethyladditionsproduct herzustellen.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_6NCl_3$	Gefunden
C	48.78	48.54 pCt.
H	2.44	2.79 »
Cl	43.16	43.22 »

Dichloracetparatoluid, $\overset{p}{C}H_3C_6H_4NHCO.CCl_2H$.

Dieser Körper, welcher sich neben Trichlortoluchinolin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Paratoluidin in grosser Menge bildet, verdankt offenbar seine Entstehung dem Eintritt zweier Chloratome an Stelle von Wasserstoff im Methylen der Malontoluidsäure und nachherigem Abspalten von Kohlensäure:

$$CH_3C_6H_4NHCOCCl_2COOH - CO_2 = CH_3C_6H_4NHCOCHCl_2.$$

Das Dichloracetparatoluid wurde bereits früher von Cech[1]) erhalten, und zwar sowohl durch Behandeln von Chloralcyanidcyanat mit *p*-Toluidin, als auch durch Versetzen einer Lösung von Chloralhydrat und salzsaurem Toluidin mit Cyankalium. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 152—153° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in kochendem und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Aus absolutem Alkohol, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, krystallisirt er in grossen, glasglänzenden Blättern. In Aether ist er schwer löslich. Kocht man das Dichloracettoluid mit Basen, wie Natronlauge oder kohlensaures Natron, so zersetzt es sich unter Verbreitung eines intensiven Isonitrilgeruches.

---

[1]) Diese Berichte X, 879.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_9NCl_2O$	Gefunden I.	II.
C	49.59	50.00	49.60 pCt.
H	4.13	4.63	4.56 »

β-γ-Dichlorparatolucarbostyril, $C_{10}H_7NCl_2O$.

Friedländer und Ostermaier[1]) haben gefunden, dass in den in α-Stellung gechlorten Chinolinen das Chlor leicht beim Erhitzen mit Wasser gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Es war daher zu erwarten, dass α-β-γ-Trichlortoluchinolin unter Einwirkung desselben Mittels β-γ-Dichlortolucarbostyril liefern würde. Verdünnte Salzsäure wirkt bei 120° auf Trichlortoluchinolin nicht ein; dagegen ist bei 180° die Umwandlung in Carbostyril eine quantitative. Nach 5stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf diese Temperatur findet man die feinen Nadeln des Trichlortoluchinolins in kleine, derbe Krystalle übergeführt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 290—292° unter Braunfärbung schmelzen und, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung des erwarteten Carbostyrils haben.

	Ber. für $C_{10}H_7NCl_2O$	Gefunden
C	52.68	52.45 pCt.
H	3.07	3.26 »
Cl	31.08	31.38 »

Das β-γ-Dichlorparatolucarbostyril ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Alkohol. Aus der heissen Lösung in Chloroform, Benzol, Eisessig und verdünnter Essigsäure fällt es beim Erkalten in Form feiner Nädelchen. Es hat schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Es löst sich in concentrirten Mineralsäuren, fällt aber aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Kocht man das Carbostyril mit concentrirter Kalilauge, so entsteht ein in der Lauge schwer lösliches Kalisalz, welches bei Zusatz von Wasser in Lösung geht. Uebersättigt man diese mit Salzsäure, oder leitet man Kohlensäure in die Lösung, so fällt das Carbostyril wieder aus. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder kohlensauren Alkalien gehen kleine Mengen des Carbostyrils in Lösung, die beim Erkalten in feinen Nädelchen auskrystallisiren. Erwärmt man den Körper mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man beim Erkalten das Kalisalz in Form schöner, glänzender Blättchen, die jedoch nach der Filtration beim Abwaschen mit Wasser das Metall verlieren. Jodmethyl ist ohne Einwirkung auf das Carbostyril. Auch

[1]) Diese Berichte XV, 335.

gelang es uns nicht, eine Acetylverbindung darzustellen. Acetylchlorid wirkt bei 200° nicht auf den Körper ein, ebensowenig Essigsäureanhydrid bei 230°. Auch konnte die Einführung des Essigsäurerestes durch Erhitzen einer alkoholischen Lösnng von Trichlortoluchinolin mit essigsaurem Silber auf 120°, sowie durch Behandeln desselben Körpers mit entwässertem essigsaurem Natrium bei 140° nicht bewirkt werden. Phosphoroxychlorid führt das Dichlortolucarbostyril wieder in Trichlortoluchinolin über.

β-γ-Dichlordinitroparatolucarbostyril, $C_{10}H_5NCl_2(NO_2)_2$.

Dichlorparatolucarbostyril wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung unter Kühlung salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Trägt man sodann die Masse in eine grössere Menge Wasser ein, so scheiden sich gelbe, krystallinische Flocken aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in lange Nadeln von gesättigt citronengelber Farbe mit grünlichem Reflex übergehen. Nach der Reinigung durch mehrfache Krystallisation schmelzen sie bei 186°. Die Elementaranalyse einer bei 180—184° schmelzenden, also noch nicht vollständig reinen Portion, lieferte folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_5N_3Cl_2O_5$		Gefunden
C	37.76	38.31 pCt.
H	1.57	1.71 »
N	13.22	13.67 »

Monochlordioxäthylparatoluchinolin,
$CH_3C_6H_3NC_3Cl(OC_2H_5)_2$.

Ausserordentlich leicht findet im Trichlortoluchinolin ein Ersatz von Chlor durch Oxäthyl statt. Uebergiesst man Trichlortoluchinolin mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat, so giebt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung durch Abscheidung von Chlornatrium zu erkennen. Doch konnte weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 55° ein einheitliches Product durch Behandeln von Trichlortoluchinolin mit Natriumalkoholat erhalten werden. Erhitzt man jedach das dreifach gechlorte Toluchinolin mit einer Lösung von Natrium in vollständig entwässertem Alkohol im geschlossenen Rohr zunächst 2 Stunden auf 100° und dann 4 Stunden auf 130°, so wird es vollständig in Chlordioxäthyltoluchinolin übergeführt. In dem erkalteten Röhreninhalt fand sich dieser Körper zum Theil in Form grosser, glänzender Prismen neben dem gebildeten Kochsalz ausgeschieden. Man hatte nur nöthig, zu filtriren und den Rückstand mit Wasser gründlich auszuwaschen, um das Product in vollständiger Reinheit zu erhalten. Aus der alkoholischen Mutterlauge lässt sich

noch eine grössere Menge desselben Körpers isoliren. Man versetzt mit dem 2—3 fachen Volum Aether, setzt so viel Wasser zu, dass das dadurch Ausgeschiedene in Lösung geht, trennt die ätherische Schicht und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung. Das Chlordioxäthyltoluchinolin scheidet sich dabei aus der alkoholhaltigen ätherischen Lösung in Form langer, farbloser Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 70.5—71.5°.

Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{16}NO_2Cl$		Gefunden
C	63.30	63.06 pCt.
H	6.02	6.22 »
Cl	13.34	13.20 »

Bemerkenswerth ist der Eintritt von zwei Oxäthylgruppen an Stelle zweier Chloratome. Nach den Untersuchungen von Friedländer kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass eine dieser Oxäthylgruppen sich in α-Stellung befindet. Ob die zweite die β- oder γ-Stellung einnimmt, muss vorläufig dahingestellt bleiben[1].

Für die Darstellung des soeben beschriebenen Körpers ist es wichtig, dass man vollkommen wasserfreien Alkohol verwendet. Enthält dieser auch nur kleine Mengen Wasser, so bildet sich ein anderes Product, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 225—230° schmolz. Vermuthlich ist dieser Körper aus dem Trichlortoluchinolin in der Weise entstanden, dass das α-Chloratom durch Hydroxyl und ein zweites Chloratom durch Oxäthyl ersetzt wurde. Wenigstens wurde ein Körper von ganz denselben Eigenschaften erhalten, als wir β-γ-Dichlorparatolucarbostyril mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf 140° erhitzten. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

α-β-Dichlor-γ-oxyorthotoluchinolin, $\overset{o}{CH_3}C_6H_3NC_3\overset{\alpha\beta}{Cl_2}\overset{\gamma}{OH}$.

Behandelt man saures malansaures Orthotoluidin, $CH_2(COOH)_2 . NH_2C_6H_4CH_3$, dergestalt in derselben Weise wie das entsprechende Salz in der Parareihe, mit Phosphorpentachlorid unter Benzol und verfährt dabei ganz so, wie oben für die Darstellung des Trichlorparatoluchinolins angegeben wurde, so findet man unter den Producten der Reaction nur sehr wenig Trichlororthotoluchinolin. Versetzt man den nach dem Abdestilliren des Benzols bleibenden Rückstand mit Wasser, stumpft die Säure grösstentheils mit Natronlauge ab und kocht hierauf wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, so lassen diese Auszüge beim Erkalten einen Körper fallen, der haupt-

[1] Vergl. Knorr, diese Berichte XVII, 2878.

sächlich aus Dichloracetorthotoluid besteht, daneben kleine Mengen Trichlororthotoluchinolins und eines anderen der Hauptsache nach im Rückstand verbleibenden Chinolinderivates enthält. Dieses wird dem Rückstande durch Auskochen mit kohlensaurem Natrium entzogen. Uebersättigt man die alkalischen Lösungen mit Salzsäure und krystallisirt den entstehenden Niederschlag nach dem Filtriren und Trocknen aus Eisessig um, so erhält man den Körper in Form kleiner, compakter Nadeln.

Dieser Körper ist, wie aus dem Nachfolgenden unzweifelhaft hervorgeht, als γ-Oxyderivat eines zweifach gechlorten Orthotoluchinolins zu betrachten. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_7NCl_2O$		Gefunden
C	52.68	52.48 pCt.
H	3.07	3.48 »
Cl	31.09	31.22 »

Der Körper lässt sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ein dreifach gechlortes Produkt von der Formel $C_{10}H_6NCl_3$ überführen, das in seinen Eigenschaften den uns bekannten im Pyridinring dreifach gechlorten Chinolinen durchaus gleicht. Gehört aber der Körper in die Chinolinreihe, so kann sich in Anbetracht seiner Entstehung aus Malonsäure und Toluidin der Sauerstoff, den er enthält, nur in α- oder γ-Stellung befinden. Dass sich aber der Sauerstoff nicht in α-Stellung befindet, also der fragliche Körper kein Carbostyril sein kann, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass sich ein Chloratom beim Erhitzen desselben mit verdünnten Säuren durch Hydroxyl ersetzen lässt, eine Reaction, welche für die α-Chloratome der Chinolinreihe charakteristisch ist. Andererseits liefert das oben erwähnte Trichlororthotoluchinolin unter denselben Bedingungen ein von dem in Rede stehenden Körper gänzlich verschiedenes Product.

Das γ-Oxy-$\alpha\beta$-dichlororthotoluchinolin ist in Wasser kaum löslich, löst sich etwas in Alkohol, leichter in kochendem, aus welchem es in Form mikroskopischer Nadeln erhalten wird. Aus heissem Eisessig, in welchem Mittel es gleichfalls ziemlich schwer löslich ist, fällt es beim Erkalten in etwas grösseren Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 245°.

γ-Oxy-$\alpha\beta$-dichlororthotoluchinolin löst sich auch, wenn auch in geringer Menge, in verdünnten Mineralsäuren, leichter in concentrirten. Beim Kochen mit kohlensauren Alkalien treibt es die Kohlensäure aus und geht in Lösung. Die concentrirte Lösung in kohlensaurem Natrium lässt das Natriumsalz in kleinen Kryställchen fallen. Von übermangansaurem Kalium wird der Körper in schwach erwärmter, alkalischer Lösung leicht oxydirt.

Dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Orthotoluidin ein in der γ-Stellung hydroxylirtes Chinolinderivat in grösserer Menge entsteht, dagegen die Bildung eines dreifach gechlorten Toluchinolins mehr zurücktritt, während in der Parareihe das Umgekehrte der Fall ist, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass das γ-Oxydichlororthotoluchinolin der Einwirkung der Chloride des Phosphors einen grösseren Widerstand entgegensetzt als der entsprechende Körper in der Parareihe; erhitzt man das γ-Oxydichlororthotoluchinolin mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohr anderthalb Stunden auf 125°, so wird es glatt in

αβγ-Trichlororthotoluchinolin, $\overset{o}{CH_3}C_6H_3NC_3\overset{\alpha\beta\gamma}{Cl_3}$,

übergeführt. Man findet nach dem Erkalten des Rohres dessen Inhalt zu langen, farblosen Nadeln erstarrt. Man trägt denselben unter Kühlung in Wasser ein und krystallisirt das dabei sich Ausscheidende nach vollständiger Zersetzung der Chloride des Phosphors aus Alkohol um. Das Trichlororthotoluchinolin krystallisirt in feinen, langen farblosen Nadeln, welche bei 111—112.5° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_6NCl_3$	Gefunden
C	48.78	48.57 pCt.
H	2.44	2.58 »
Cl	43.16	43.28 »

Das αβγ-Trichlororthotoluchinolin gleicht im Aussehen ganz dem von uns dargestellten Trichlorchinolin und dem Trichlorparatoluchinolin, verbreitet einen ähnlichen, süsslichen, an Chinolin erinnernden Geruch, wenn es erwärmt wird, während es bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos ist. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Wird es mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, so liefert es

βγ-Dichlororthotolucarbostyril, $\overset{o}{CH_3}C_6H_3NC_3Cl_2\overset{\alpha}{(OH)}$.

Das entstandene Produkt wurde durch Filtration von der salzsauren Flüssigkeit getrennt. Da es schwach braun gefärbt erschien, wurde es in Alkohol, dem einige Tropfen concentrirte Kalilauge zugefügt waren, gelöst und bis zur Entfärbung mit etwas Thierkohle gekocht. Das Filtrat liess beim Versetzen mit Salzsäure das Carbostyril in schneeweissen Flocken fallen. Diese lieferten beim Umkrystallisiren aus Eisessig kleine Nadeln, welche glatt bei 287—288° schmolzen.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_7NClO$		Gefunden
C	52.68	52.67 pCt.
H	3.07	3.19 »
Cl	31.09	31.24 »

Das Dichlororthotolucarbostyril sublimirt bei starkem Erhitzen in Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich selbst in kochendem Alkohol. Sehr leicht löst es sich in alkoholischer Kalilauge; verdünnte wässrige Kalilauge löst es langsam nach längerem Kochen. Aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure und Kohlensäure wieder ausgefällt. Auch beim Kochen mit kohlensauren Alkalien gehen kleine Mengen in Lösung, welche sich beim Erkalten wieder in kleinen Nädelchen abscheiden.

Von dem isomeren γ-Oxy-$\alpha\beta$-dichlororthotoluchinolin unterscheidet sich das in Rede stehende Carbostyril ganz besonders durch einen um 42° höher liegenden Schmelzpunkt und das gänzlich verschiedene Verhalten gegen kohlensaure Alkalien.

γ-Oxy-β-chlororthotolucarbostyril,

$$\overset{o}{C}H_3C_6H_3N.C_3(\overset{\alpha}{O}H)\overset{\beta}{C}l(\overset{\gamma}{O}H).$$

Ebenso leicht wie im Trichlororthotoluchinolin lässt sich im γ-Oxy-$\alpha\beta$-dichlororthotoluchinolin das α-Chloratom gegen Hydroxyl austauschen. Erhitzt man den Körper mit verdünnter Salzsäure 5 Stunden lang auf 160°, so findet man nach dem Erkalten in der salzsauren Flüssigkeit grosse Krystallblätter oder auch gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz der Körper bei 276 — 277°.

Die Analyse lieferte für ein Dioxymonochlortoluchinolin gut stimmende Zahlen.

Ber. für $C_{10}H_8NCl_2O$		Gefunden
C	57.30	57.25 pCt.
H	3.82	3.73 »
N	6.68	6.53 »
Cl	16.91	17.04 »

Das γ-Oxy-β-chlororthotolucarbostyril ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. In kochendem Eisessig löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in blättrigen oder tafelförmigen Krystallen von starkem Glanz. Es löst sich leicht in concentrirten Säuren. Aus heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten in kurzen Nadeln. In Alkalien, kohlensauren Alkalien und Am-

moniak ist es leicht löslich. In alkalischen Lösungen wird es von übermangansaurem Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydirt. Die bis jetzt hierbei erhaltenen Oxydationsproducte waren indessen nicht einladend für eine weitere Untersuchung.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 120—125° liefert das γ-Oxy-β-chlororthotolucarbostyril eine in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Säure, deren Salze sich durch eine gelbe Farbe auszeichnen. Bis jetzt hat dieselbe nicht in eine für die Analyse geeignete Form gebracht werden können. Hoffentlich gelingt es noch, sie vollständig rein zu erhalten, und liefert ihre Untersuchung weiteres Material zur Beurtheilung der Constitution der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaure aromatische Aminbasen entstehenden Chinolinderivate.

Dichloracetorthotoluid, $\overset{o}{C}H_3C_6H_4NHCOCHCl_2$.

Wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Paratoluidin Dichloracetparatoluid entsteht, so bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf malonsaures Orthotoluidin der entsprechende Körper in der Orthoreihe.

Wie bereits oben bei Besprechung dieses Processes erwähnt, kann das Dichloracetorthotoluid den Reactionsproducten durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entzogen werden. Beim Erkalten dieser Auszüge scheidet es sich in zarten Nadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde es vollständig gereinigt.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Ber. für $C_9H_9NCl_2O$		Gefunden		
C	49.59	50.08	49.84	pCt.
H	4.13	4.12	4.27	»
Cl	32.51	32.82	—	»

Das Dichloracetorthotoluid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, ebenso aus Eisessig. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, ebenso in Aether, schwer löslich in Ligroïn. Es ist leicht flüchtig mit den Wasserdämpfen und sublimirt, auf dem Wasserbade erhitzt, in feinen, federartigen Krystallen. Uebergiesst man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich nach und nach auf. Erwärmt man ihn mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien, so zersetzt er sich, wie das Dichloracetparatoluid, unter Bildung eines braunen Oeles, das den unangenehmen Geruch der Isonitrile besitzt. —

Wir haben auch Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures, malonsaures Metatoluidin angestellt und verfuhren dabei in derselben Weise, wie bei den entsprechenden Versuchen in der Parareihe;

der Verlauf des Processes ist im Grossen und Ganzen wie in dieser. Der mit den Wasserdämpfen flüchtige Theil der Producte wurde auch hier mit concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und der durch Wasser sich aus der salzsauren Lösung ausscheidende Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirte daraus in Nadeln und zeigte, namentlich stark beim Erwärmen, den charakteristischen Geruch der im Pyridinring gechlorten Chinoline. Nach mehrmaliger Krystallisation zeigte das Product den Schmelzpunkt 95—120° und wurde so der Elementaranalyse unterworfen, welche folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NCl_3$	Berechnet für $C_{10}H_7NCl_2$	
C	51.44	48.78	56.65	pCt.
H	3.29	2.44	3.31	»

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass ein Gemenge von einem Tri- und einem Dichlortoluchinolin vorlag, eine Annahme, die in der Thatsache eine Stütze erhält, dass auch anderweitig bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaure Aminbasen zuweilen das Auftreten von zweifach neben dreifach gechlorten Chinolinen beobachtet wurde. Die kleine Menge Materials gestattete eine Trennung der beiden Körper nicht. Wir haben uns daher damit begnügt, mit Sicherheit nachzuweisen, dass auch in der Metareihe auf dem oben besprochenen Wege Chinolinderivate erhalten werden.

Liess schon der Geruch des von uns erhaltenen Productes es kaum zweifelhaft erscheinen, dass im Pyridinring gechlorte Chinoline vorlagen, so glaubten wir unsere Annahme doch noch dadurch stützen zu sollen, dass wir die Ueberführung derselben in Carbostyrile bewirkten. Wir erhitzten das Gemenge mit verdünnter Essigsäure 5 Stunden auf 140°. Wir erhielten ein Product, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure und aus Alkohol in stark glänzenden Nadeln erhalten wurde, welche bei 281—284°, nachdem sie bereits vorher zusammengesintert waren, unter Braunfärbung schmolzen. Dieser Körper nun zeigt ätzenden und kohlensauren Alkalien gegenüber ganz das charakteristische Verhalten der im Pyridinkern zweifach gechlorten Carbostyrile.

Dichloracetmetatoluid, $\overset{m}{C}H_3C_6H_4NHCOCHCl_2$.

Der in concentrirter Salzsäure unlösliche Theil der mit den Wasserdämpfen flüchtigen Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Metatoluidin besteht aus Dichloracetmetatoluid. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in feinen, farblosen, seideglänzenden Blättchen, welche bei 98—100° schmelzen und beim Erhitzen sublimiren. Beim Erwärmen mit ätzen-

den oder kohlensauren Alkalien zersetzt es sich, wie die Isomeren, unter Bildung eines Oeles von heftigem Isonitrilgeruch.

Analyse:

Ber. für $C_9H_9NCl_2O$		Gefunden
C	49.59	49.75 pCt.
H	4.13	4.16 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Kiel, im Juni 1885.

582. J. Bredt: Ueber Camphoronsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. November.)

Rudzinski-Rudno[1]) oxydirte die Camphansäure vermittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure und erhielt eine Säure, welche nach seiner Ansicht die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ besitzen soll.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[2]): »Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäuren« spricht R. Leuckart die Absicht aus, die von Rudzinski dargestellte Säure in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen, um dieselbe womöglich mit einer der von ihm erhaltenen Säuren zu identificiren. Nach meinen Erfahrungen würde Hr. Leuckart zu einem durchaus anderen Resultat gelangt sein, er würde seinen Zweck nicht erreicht haben, ebensowenig wie es vor ihm Rudzinski und später G. Tate[3]) gelungen ist, eine Säure $C_6H_{10}O_4$ auf synthetischem Wege zu erhalten, welche sich mit der aus Camphansäure dargestellten Verbindung identificiren liess; und zwar aus dem sehr einfachen Grunde, weil diese Verbindung nicht nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ zusammengesetzt ist.

Bereits vor längerer Zeit war es mir bei Durchsicht der Dissertation von Rudzinski aufgefallen, dass die Angaben, welche er von seiner neuen Säure macht, fast in jeder Beziehung auch für Camphoronsäure passen. Ich habe daher die Oxydation der Camphansäure mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure wiederholt und aus dem erhaltenen Product die erwartete Camphoronsäure in be-

[1]) Dessen Inaugural-Dissertation. Würzburg 1879.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2344.

[3]) Dessen Inaugural-Dissertation. Würzburg 1880.

trächtlicher Menge abscheiden können. Camphoronsäure besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_6$; berechnet man diese Formel nach Procenten, so findet man annähernd dieselben Zahlen, welche auch die Formel $C_6H_{10}O_4$ verlangt. Daraus erklärt sich die bisher irrthümliche Auffassung dieser Säure.

Nach den Angaben von Kachler[1]) und Kachler und Spitzer[2]) lässt sich die Camphoronsäure destilliren; dabei soll nach Verlust von einem Molekül Wasser Camphoronsäure-Anhydrid übergehen. Nach meinen Versuchen verflüchtigt sich bei schneller Destillation allerdings ein Theil des Camphoronsäure-Anhydrids unzersetzt, zugleich entweicht aber Kohlensäure in Strömen. Wird die Destillation langsam geleitet, so beträgt die Menge dieser Kohlensäure auf die angewandte Säure berechnet annähernd ein Molekül. Im Destillat befindet sich neben Isobuttersäure das Anhydrid einer neuen Säure, welche aus Wasser in schönen Krystallen erhalten wurde. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ und zeigt den Schmelzpunkt 135°. Ihr Kalksalz fällt beim Erwärmen auch aus stark verdünnter Lösung krystallinisch aus und hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4Ca + 2^1/_2$ aq. Das Silbersalz $C_7H_{10}O_4Ag_2$ ist eine in Wasser schwer lösliche, lichtbeständige Verbindung. Neben diesen Säuren wurde in geringer Menge ein indifferentes Oel aufgefunden, welches den Geruch nach Phoron besitzt.

Die ausführliche Mittheilung über diese Untersuchung werde ich demnächst in Liebig's Annalen folgen lassen.

---

583. Br. Lachowicz: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf unorganische Verbindungen.

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einiger Zeit habe ich[3]) die Einwirkung der Säurechloride auf salpetersaures Blei und Silber beschrieben. Wie die Untersuchung zeigte, bilden sich bei der Einwirkung der genannten Körper aufeinander einerseits Säureanhydride, sowohl der einbasischen wie auch zweibasischen Säuren, andererseits Blei- beziehungsweise Silberchlorid. Da die Reaction glatt, ohne Nebenprodukte verläuft und allgemein zu sein versprach, so habe ich die Untersuchung auf zwei andere Säurechloride ausgedehnt und den Verlauf der Reaction genauer studirt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 288.

[2]) Wiener Monatshefte 6, 187.

[3]) Diese Berichte XVII, 1281.

Giesst man Propionylchlorid auf trocknes Bleinitrat, so beginnt die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Masse erwärmt sich allmählich und es entweichen braune Dämpfe von Stickstoffoxyden. Um die Reaction in Bezug auf die Produkte und deren Ausbeute zu prüfen, wurde das bei Essigsäureanhydrid angegebene Verfahren angewendet. Das mit Benzol ausgezogene Reactionsproduct siedete bei 162° (Barometer = 708 mm) und die Analyse erwies die Identität mit Propionsäureanhydrid. Die Menge des letzteren betrug 54 pCt. anstatt der berechneten 70 pCt.

Die Einwirkung des Bernsteinsäurechlorids erfolgt erst bei der Temperatur 40—50°. Das entsprechende Anhydrid wurde auf ähnliche Weise, wie das Benzoesäureanhydrid dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes schieden sich lange farblose Nadeln aus, welche bei 119° schmolzen und alle Eigenschaften des Bernsteinsäureanhydrids besassen. Die Ausbeute betrug 55 pCt. anstatt der berechneten 66 pCt. In beiden Versuchen wurde das Chlorblei im Kolbenrückstand gefunden.

In früherer Mittheilung wurde angenommen, dass bei der Einwirkung der Säurechloride auf Blei- resp. Silbernitrat der Stickstoff in Gestalt von Salpetersäureanhydrid N_2O_5 ausgeschieden wird und zwar analog der Einwirkung des freien Chlors auf salpetersaures Silber. Diese Annahme war deshalb wahrscheinlich, weil die Bedingungen der Reaction in beiden Fällen ähnlich sind. Um in dieser Beziehung Gewissheit zu erlangen, wurden folgende Versuche angestellt. Ungefähr 50 g Benzoylchlorid wurden in einem Kolben mit einem grossen Ueberschuss von gut getrocknetem Bleinitrat versetzt. Durch den Kork, durch welchen der Kolben verschlossen war, ging ein langes dünnes Glasrohr, das den Kühler ersetzte und das wiederum mit einem U-förmig gebogenen Röhrchen verbunden war, welches mit Eis gekühlt wurde. Der Kolben wurde auf dem Wasserbade leicht erwärmt. Die entweichenden braunroth gefärbten Gase liess ich ungefähr eine halbe Stunde lang durch das U-förmige Röhrchen streichen. Es war aber keine Spur von Krystallen des Salpetersäureanhydrids gefunden, dagegen haben sich vier bis fünf Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit im Röhrchen angesammelt. Ich wiederholte den Versuch mit der Abänderung, dass das äussere Ende des U-Röhrchens umgebogen war, so dass die ausströmenden Gase unter einem Eudiometer aufgefangen werden konnten. Sobald nun die Reaction in vollem Gange war und die braunrothen Dämpfe den ganzen Apparat ungefähr eine Viertelstunde lang durchstrichen, so dass angenommen werden konnte, alle Luft sei aus dem Apparate ausgetrieben, tauchte ich das Ende des U-Röhrchens in ein kleines Becherglas unter ein mit Wasser gefülltes Probirröhrchen. Sodann liess ich die Gase noch eine Viertelstunde lang durchstreichen. Es hatte sich in dieser Zeit das Probir-

röhrchen zur Hälfte mit einem farblosen Gas angefüllt, während die braunen Dämpfe durch Wasser vollständig absorbirt wurden. Die wässerige farblose Lösung der braunen Dämpfe, sowie die Lösung der fünf bis sechs Tropfen gelber Flüssigkeit, welche sich im U-Röhrchen ansammelten, wurden qualitativ untersucht, wobei grössere Mengen Salpetriger- und Salpetersäure gefunden wurden. Das farblose Gas, welches sich im Probirröhrchen ansammelte, erwies sich als reiner Sauerstoff. Es konnte daher nicht in Zweifel gezogen werden, was man schon nach dem ersten Versuche annehmen konnte, dass anstatt des Salpetersäureanhydrids die Untersalpetersäure NO_2 und freier Sauerstoff entstanden sind.

Dass die Untersalpetersäure und freier Sauerstoff schon ursprünglich, als solche, bei der Reaction entweichen und nicht etwa durch Zersetzung des Salpetersäureanhydrids in dem Kolben entstehen, dafür spricht der Umstand, dass die äusserste Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, diejenige nicht übersteigt, bei welcher das Silbernitrat Salpetersäureanhydrid liefert. Die ganze Reaction vollzieht sich zwischen $50-60^0$ C. Der Grund des verschiedenen Verhaltens des Stickstoffs und der Sauerstoffatome liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Unterschiede der frei werdenden Reactionswärme in beiden Fällen. Während nämlich bei der Einwirkung des Chlors auf salpetersaures Silber auch das sechste Sauerstoffatom in freiem Zustande ausgeschieden wird, wodurch eine gewisse Menge von Wärme absorbirt wird, verbindet dasselbe Sauerstoffatom bei der Einwirkung der Säurechloride die frei werdenden Säureradikale zu Anhydriden, und der daraus entstandene Ueberschuss von freier Wärme kann wohl die Bildung des unbeständigen Salpetersäureanhydrids verhindern.

Das beschriebene Verhalten des Bleinitrats gegen Säurechloride legte die Frage nahe, ob auch die Nitrate anderer Metalle in derselben Weise zersetzt werden. Es wurden deshalb untersucht: salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul, Zink, Kupfer, Baryum, Strontium und Calcium. Chlorbenzoyl auf das bei $100-110^0$ getrocknete Quecksilberoxydnitrat gegossen reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entweichen braune Dämpfe, welche in Wasser gelöst, Salpetersäure und salpetrige Säure bilden. Das feste Product wurde mit Benzol ausgezogen, aus welcher Lösung dicke, farblose Säulen auskrystallisirten, welche bei 41^0 schmolzen. Der Körper war demnach Benzoesäureanhydrid. Der mit Benzol ausgewaschene Kolbenrückstand löste sich vollkommen in Wasser, sowie in Alkohol auf. Die Reaction verläuft also nach dem Schema:

$$2C_6H_5.COCl + Hg(NO_3)_2 = (C_6H_5CO)_2O + HgCl_2 + 2NO_2 + O$$

Trockenes salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzt sich unter der Einwirkung der Säurechloride ganz analog. Nach stattgefundener heftiger Reaction wurden die gebildeten Anhydride mit Benzol aus-

gezogen und ihre Identität festgestellt. Der Rückstand aber löste sich weder in Wasser noch in verdünnter Salpetersäure und konnte leicht als Quecksilberchlorür erkannt werden.

Salpetersaures Zinkoxyd und Kupferoxyd wurden als Verbindungen mit Krystallwasser angewendet und zwar, weil es unmöglich ist diese ohne eine theilweise Zersetzung wasserfrei zu erhalten. Die Versuche mit diesen Salzen hatten nur den Zweck darzuthun, ob und inwiefern diese Nitrate der Einwirkung der Säurechloride unterliegen. Die Einwirkung eines Säurechlorids auf Zinknitrat, welches längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurde, beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz schmilzt und bei ungefähr 50° erfolgt eine heftige Reaction, während welcher braune Dämpfe von Untersalpetersäure entweichen. Als Product bildet sich nur freie organische Säure, welche auf ihre Identität geprüft wurde. Das Zinkchlorid konnte mit kaltem Wasser ausgezogen und bestimmt werden. Salpetersaures Kupferoxyd zersetzt sich ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur und bildet dieselben Reactionsproducte.

Das salpetersaure Silberoxyd zersetzt sich unter der Einwirkung aller oben angegebenen Säurechloride ganz analog der Zersetzung des Bleinitrats. Die Reaction ist viel heftiger, als bei Anwendung des Bleinitrats. Die gebildeten Producte wurden genau untersucht.

Salpetersaures Baryum, Strontium und Calcium verhalten sich gegen Säurechloride sogar bei der Siedetemperatur der betreffenden Chloride ganz indifferent.

Aus den beschriebenen Untersuchungen geht hervor: Alle neutralen und wasserfreien salpetersauren Salze der schweren Metalle zersetzen sich schon bei niedriger Temperatur unter der Einwirkung der Chloride der einbasischen wie zweibasischen organischen Säuren, und indem eine gewisse Menge von Wärme frei wird, entstehen als Reactionsproducte: das Anhydrid der organischen Säure, das Metallchlorid in der Valenzstufe des angewendeten Metalls, die Untersalpetersäure und freier Sauerstoff.

Was die Reaction selbst in Bezug auf Ausbeute an Anhydriden anbelangt, so lässt sich das Bleinitrat durch kein anderes Nitrat praktisch ersetzen.

Unter den anderen Salzen und unorganischen Verbindungen, welche der Einwirkung der Säurechloride unterliegen, können noch Carbonate und Metalloxyde hervorgehoben werden, um so mehr, da man auch durch diese die Bildung der Säureanhydride erwarten könnte.

Giesst man Benzoylchlorid auf kohlensaures Bleioxyd oder Kupferoxyd, welche bei 130° getrocknet waren, und erwärmt über 100°, so bemerkt man bald die Entwickelung eines Gases, welches in Kalk-

wasser geleitet, einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Kalk bildet. Erwärmt man das Gemisch der erwähnten Körper so lange, als sich noch Kohlensäureanhydrid entwickelt, so erhält man zuletzt eine harte Masse, aus welcher mittelst trockenem Benzol eine kleine Menge freier Benzoësäure, neben einer noch kleineren Menge Benzoësäureanhydrid ausgezogen wurde. Der Rückstand enthielt nur als Hauptproduct benzoësaures Blei- beziehungsweise Kupferoxyd. Aehnlich zersetzen sich auch die erwähnten Carbonate unter der Einwirkung des Propionylchlorids und Phtalylchlorids. Die Bildung der Metallchloride wurde überall nachgewiesen.

Der Einwirkung der Säurechloride scheinen alle Carbonate sowohl der schweren als auch der leichten Metalle zu unterliegen. Ausser den erwähnten wurden Zinkcarbonat, Baryumcarbonat und entwässertes Kaliumcarbonat untersucht. Kohlensaures Zink, bei 130° getrocknet, zersetzt sich rasch. Bei Anwendung des Benzoylchlorids wurde als Product benzoësaures Zink, neben einer kleinen Menge freier Benzoësäure erhalten. Baryum- und entwässertes Kaliumcarbonat zersetzen sich sehr langsam und erst in der Siedetemperatur der entsprechenden Chloride. Mit Chlorbenzoyl längere Zeit erwärmt gaben sie ein Product, aus welchem man neben unzersetztem Benzoylchlorid Benzoësäureanhydrid ausziehen konnte. Freie Benzoësäure wurde nicht gefunden.

Wie hieraus hervorgeht, bildet sich, bei der Einwirkung der Säurechloride auf Carbonate der schweren Metalle, als Hauptproduct das Salz der organischen Säure. Säureanhydride bilden sich nur in sehr geringer Menge. Wollte man die Reaction in Bezug auf die Producte erklären, so müsste angenommen werden, dass in erster Linie Säureanhydride gebildet werden, dass aber diese weiter einwirken können, wodurch Metallsalze entstehen. Dem ist in der That so.

Uebergiesst man die bei 130—140° getrockneten Carbonate des Bleis, Kupfers oder Zinks mit frisch abdestillirtem, reinem Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid und erhitzt über freiem Feuer, so bemerkt man bald die Entwicklung des Kohlensäureanhydrids, welche Reaction weiter ohne Erwärmung stattfindet. Als Product erhält man nur ein Salz der organischen Säure. Dieselbe Reaction findet auch statt, wenn man Benzoësäureanhydrid mit einem der genannten Carbonate über freiem Feuer erwärmt. Baryumcarbonat wird ebenfalls unter der Einwirkung der Säureanhydride zersetzt; die Zersetzung geschieht aber äusserst langsam und nur bei der Siedetemperatur des Chlorids, oder nahe derselben. Es verläuft also die Reaction zwischen Carbonaten und Säurechloriden in zwei Phasen, nämlich:

$$(X.CO)_2Cl_2 + MCO_3 = (X.CO)_2O + MCl_2 + CO_2,$$
$$(X.CO)_2O + MCO_3 = (X.COO)_2M + CO_2.$$

Was die Bildung der freien Säure, welche bei Zersetzung der Carbonate schwerer Metalle gefunden wurde, anbelangt, so lässt sich ihre Bildung erklären, indem man berücksichtigt, dass diese Carbonate gewöhnlich immer basisch sind und namentlich Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen enthalten, welches auch bei der Temperatur von 130°, bei welcher diese Carbonate getrocknet wurden, nicht entfernt werden konnte. Die bei höherer Temperatur getrockneten bildeten keine freien Säuren.

Viel energischer geschieht die Einwirkung der Säurechloride auf Oxyde der schweren Metalle. Ein Säurechlorid auf ein Metalloxyd von der Formel MO gegossen, wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und die Reaction wird so heftig, dass sie ohne ein Lösungsmittel in grösseren Quantitäten nicht vorgenommen werden kann. Alle untersuchten Oxyde und namentlich HgO, PbO, ZnO, CuO zersetzen sich auf dieselbe Weise. Baryumoxyd, BaO, und Oxyde Pb_3O_4, Sb_2O_3, Fe_2O_3 zersetzen sich auch bei der Siedetemperatur der betreffenden Säurechloride gar nicht, oder wenigstens nicht merklich. Baryumhyperoxyd, BaO_2, zersetzt sich sehr heftig und liefert, wie Brodie[1]) nachgewiesen hat, organische Hyperoxyde.

Um den Verlauf der Reaction zu untersuchen, wurden die Lösungen des Propionylchlorids, des Benzoylchlorids und Phtalylchlorids in Benzol das eine Mal mit Quecksilberoxyd, das andere Mal mit Bleioxyd (bei 130—140° getrocknetem) längere Zeit mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es hat sich ein Product gebildet, aus welchem mittelst Benzol eine gelbliche Substanz von einem starken, nicht unangenehmen Geruch ausgezogen wurde. Der feste Rückstand enthielt nur das Salz der angewendeten organischen Säure, neben entsprechenden Metallchloriden. Nirgends habe ich freie Säure gefunden und nur beim Erwärmen des Quecksilberoxyds mit Benzoylchlorid eine kleine Menge des Benzoësäureanhydrids.

Die früheren Untersuchungen von Béchamp[2]), nach welchen sich Säureanhydride mit wasserfreien Oxyden zu Salzen verbinden, erklären diese Reaction vollständig. Aehnlich wie bei der Zersetzung der Carbonate bilden sich auch hier zuerst Anhydride, welche sich mit dem Ueberschuss des Metalloxyds zu Salzen verbinden. Die stark riechende, gelbliche Substanz bildet sich nur in geringer Menge, als Nebenproduct, und wurde nicht weiter untersucht.

Zur Ergänzung der Untersuchungen von Béchamp möchte ich noch hinzufügen: Die Reaction zwischen den flüssigen Anhydriden und irgend einem Oxyd der schweren Metalle von der Formel MO tritt schon nach gelindem Erwärmen ein; die festen Anhydride müssen

[1]) Jahresb. 1863, 316.

[2]) Ann. chim. phys. [5] 12, 507.

längere Zeit bei 100—150° erwärmt werden. Auch die den zweibasischen Säuren entsprechenden Anhydride verbinden sich mit Metalloxyden zu Salzen. Phtalsäureanhydrid in einem Ueberschuss mit gelbem Quecksilberoxyd innig verrieben und bei 140—150° so lange erwärmt, bis aus der Masse keine Dämpfe von Anhydrid mehr entwichen, gab ein Product, welches mit Benzol gut ausgewaschen 48.10 pCt Quecksilber, anstatt der 49.02 für das phtalsaure Quecksilberoxyd berechneten, enthielt.

Ausführlichere Belege werden in den Annalen der Akademie der Wissenschaften zu Krakau veröffentlicht.

Bern, im October 1885.

Nächste Sitzung: Montag, 23. November 1885, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 23. November 1885.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Ferd. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 15. November 1885.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ad. Kuhlwein, Berlin;
Joh. Vogel, J. H. Pendleton, Justus Meusching, Göttingen;
Charles Herbert Bothamley, Leeds;
Dr. Adolf Scheufelen, Oberlenningen;
C. Th. Peters, Charles Cowan Goodwin, Heidelberg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Louis H. Schubart, Berlin, Kanonierstrasse 9 (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
Dr. Heinrich Zikes, Apotheker, Wien, Favoritenstrasse (durch W. Fossek und K. Natterer);
Max Wenzing, Arthur Kessler, Richard Arheidt, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);
Henri Balay, Freddy Blum, Jaromir Franêk, Emile Lang, León Leva, Alex. Kapoustine, Jean Uebelmann, Henry Ulrich, Emile Trautmann, Edouard Orth, Jean de Coppet, Mülhausen i./E., Ecole de Chimie (durch E. Nölting und Eug. Wild);

Ernst Heim, Berlin N.W., Brückenallée 2, II (durch C. Liebermann und S. Kleemann);

C. Klüss, Linienstr. 161a,
R. Holtzwart, Borsigstr. 12,
A. Russmann, Fehrbellinerstr. 17 pt.
H. Marquardt, Linienstr. 14,
F. Hallgarten, Markgrafenstr. 49, III,
} Berlin (durch C. Friedheim und F. Raschig).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1885. No. 11.
144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia. 1885. No. 4. Milano.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica. 1884/5. No. 11. Torino.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 15.
1817. Kramer, Theodor. Ueber Nitro- und Amidoderivate des Chinolins. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1885.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 15. November 1885.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, S. Gabriel, A. Geyger, H. Grüneberg, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann und W. Will.

1. Der Schriftführer theilt mit, dass der bisherige Referent die Berichterstattung über Patente niedergelegt hat. Der Vorstand beschliesst, bis zum Schluss des Jahres ähnliche Patentberichte, welche aus den im Patentblatt mitgetheilten Auszügen chemischer Patente zusammengestellt werden sollen, zu veröffentlichen und betraut die Redaction mit der Ausführung dieses Beschlusses. Die HH. A. Geyger und A. Pinner werden beauftragt, dem Vorstande Vorschläge behufs möglichster Verbesserung der Berichterstattung über Patente zu machen.

2. Der Vorstand beschliesst, sich an der im Jahre 1886 in Berlin stattfindenden Naturforscher-Versammlung zu betheiligen und bei dieser Gelegenheit eine Ausstellung chemischer Präparate zu veranstalten. Es wird eine aus den HHrn. A. Bannow, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, C. Scheibler und F. Tiemann bestehende Commission mit dem Recht der Cooptation ernannt, welche diese Angelegenheit weiter verfolgen soll.

3. Hr. Dr. W. Will wird endgültig als Ordner der Referate für das laufende Jahr bestellt.

4. Es wird beschlossen, die den einzelnen Heften der Berichte beigegebenen Inhaltsverzeichnisse in Zukunft wieder in der früher üblichen Weise, d. h. nach der Reihenfolge der Mittheilungen geordnet, abzudrucken, und diesen Inhaltsangaben alphabetisch geordnete Verzeichnisse der darin vorhandenen Autorennamen nebst den Zahlen der Seiten, auf welchen die Mittheilungen der betreffenden Autoren beginnen, anzufügen.

5. Eine Beschwerde des Hrn. C. Willgerodt über Redaction und Publications-Commission wird zur Prüfung einer aus den HHrn. A. W. Hofmann, A. Geyger und C. Scheibler bestehenden Commission überwiesen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

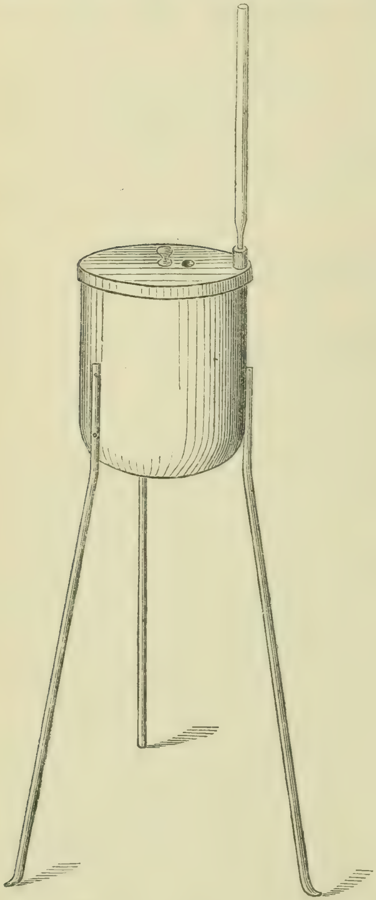
584. Victor Meyer: Trocken- und Erhitzungsapparate für das chemische Laboratorium.

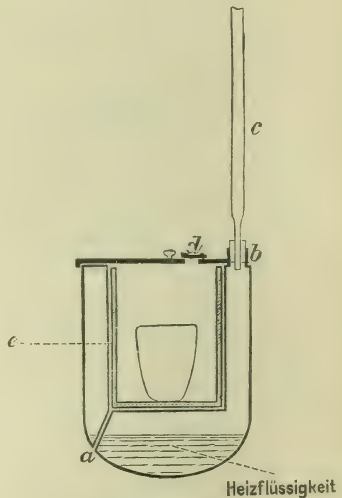
(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zum Erhitzen von Tiegeln, Uhrgläsern oder Schalen für die Bestimmung des Krystallwassers und andere Zwecke bedient man sich noch jetzt in den Laboratorien fast ausschliesslich der bekannten kupfernen Trockenschränke, wie sie von Alters her angewandt wurden, und welche zwar mannigfach verbessert worden sind, wesentliche Veränderungen aber nicht erfahren haben, obwohl dieselben nur bestimmten Zwecken angepasst sind, für die Mehrzahl der Fälle aber die denkbar unzweckmäfsigste Form und Einrichtung besitzen. Diese annähernd würfelförmigen Kupferkasten sind meist von solchen Dimensionen, dass sie einer grösseren Anzahl von Tigeln Aufnahme gewähren — und doch kommt es, wenigstens bei rein wissenschaftlichen Arbeiten, höchst selten vor, dass in denselben gleichzeitig mehrere Gefässe erhitzt werden. Dies bedingt erhebliche Gasverschwendung, namentlich wenn es sich um Trocknen bei hohen Temperaturen — 160° oder 180° — handelt; zudem ist das Erreichen einer gleichmässigen Temperatur in den verschiedenen Theilen des Kastens schwierig, es muss durch sorgfältige Beobachtung des Thermometers und Regulirung der Flamme für das Constantbleiben der Temperatur gesorgt werden, oder man muss zu complicirten Thermoregulatoren greifen u. s. w.

Solche Apparate, zumal die doppelwandigen, mit Wasserdampf heizbaren Kupferkasten, werden mit vollem Rechte in den der Lebensmittelcontrole dienenden Laboratorien angewandt, wo häufig eine grosse Anzahl von Schälchen gleichzeitig bei derselben Temperatur ausgetrocknet werden muss — für Untersuchungen aber, bei denen ein einziger Tiegel behufs Bestimmung des Krystallwassers u. s. w. nacheinander auf verschiedene, constante Temperaturen erhitzt werden muss, sind Apparate anderer Form vorzuziehen.

Zu dem genannten Zwecke werden in meinem Laboratorium kleine doppelwandige Kochkessel aus Kupfer angewandt, die auf drei Füssen ruhen und deren Einrichtung ohne Weiteres aus der Figur erhellt.[1])





Tiegeltrockner, 1/4 natürl. Grösse.

[1]) Die hier beschriebenen Apparate waren bereits construirt und vielfach erprobt, als die Abhandlung von A. Fock (diese Berichte XVIII, 1124) erschien, in welcher ein, allerdings complicirterer, aber auf einem ähnlichen Princip beruhender Thermoregulator beschrieben ist.

Der innere Raum ist von solchen Dimensionen, dass ein grösserer Porzellan- oder Platintiegel, eine Trockenröhre, ein Kölbchen u. s. w. bequem darin stehen kann. Bei *b* ist eine Tubulatur angebracht, welche ein einfach durchbohrter Kork verschliesst, der seinerseits eine ca. $^1/_2$ m lange, oben auf $2^1/_2$—3 cm erweiterte und als Luft-Rückflusskühler dienende Glasröhre *c* trägt. In den, durch die beiden Wandungen, gebildeten Zwischenraum giesst man einige Cubikcentimeter einer constant siedenden Flüssigkeit und bringt ein winziges Flämmchen, dessen Brenner am Apparat selbst befestigt ist, unter den Kessel. Das Flämmchen ist nur so gross, dass sich die Dämpfe der Heizflüssigkeit in einer Höhe von mehreren Centimetern im Glasrohr condensiren. Man erhitzt zum Kochen, und selbstverständlich erhält sich die Temperatur in dem Apparate beliebig lang und ohne dass Aufsicht erforderlich ist, constant. Um durch einen aufsteigenden Luftstrom das Trocknen zu beschleunigen, ist bei *a* ein beiderseits offenes Röhrchen mit Hartloth eingefügt [alle Löthungen am Apparate sind hart] und ist im Deckel eine Oeffnung *d* angebracht, welche durch einen Schieber verschlossen werden kann. Der grösseren Sauberkeit halber wird, bei quantitativen Arbeiten, in das Innere des Kessels der aus durchbohrtem Porzellan gefertigte Cylinder *e* geschoben.

Um im Innenraum eine constante Temperatur zu erhalten, benutzt man als Heizflüssigkeiten:

Wasser . .	Temperatur	im	Innenraum	97°
Toluol . .	»	»	»	107°
Xylol . . .	»	»	»	136°
Anisol . .	»	»	»	150°
Theer-Cumol	»	»	»	161—162°

Für höhere Temperaturen (über 200°) eignet sich kochendes Naphtalin.

Auch andere Heizflüssigkeiten zu beschaffen bietet keinerlei Schwierigkeiten, da stets nur wenige Cubikcentimeter gebraucht werden.

Höhere Temperaturen können natürlich mit Leichtigkeit durch Anwendung von Diphenylamin (Sdp. 310°) und anderen Flüssigkeiten erzielt werden, kommen aber bei den Tiegeltrocknungen wohl selten vor.

Tiegel werden in den Apparat direct gestellt, Uhrschalen legt man auf einen aus Draht gefertigten Halter, um sie später bequem aus dem heissen Kessel nehmen zu können. Diese Apparate eignen sich indessen nicht nur als Trockenschränkchen, sondern auch sehr gut als Ersatz der Oelbäder, um in Tiegeln Kali- oder Natronschmelzen auszuführen, um offene Kölbchen auf constante Temperatur zu erhitzen, um solche trockene Destillationen aus Fractionirkolben,

für welche Anwendung des Oelbades erforderlich ist, auszuführen u. s. w., und wird man für diese Zwecke noch andere, höher siedende Heizflüssigkeiten verwenden. Die grosse Sauberkeit, die Vermeidung des riechenden Oelbades u. s. w., welche diese Art zu arbeiten mit sich bringt, bewirkt, dass gerade für solche Zwecke die neuen Apparate in meinem Laboratorium fast ausschliesslich angewandt werden. Um hierbei, sowie beim Trocknen grösserer Substanzmengen, räumlich nicht beschränkt zu sein, habe ich die Apparate auch in grösseren Dimensionen — vom doppelten Durchmesser als dem der Tigeltrockner — anfertigen lassen. Der Porzellaneinsatz fällt dann natürlich fort. Um das Umfüllen und Reinigen der Apparate — das übrigens keinerlei Schwierigkeiten bietet — zu vermeiden oder wenigstens möglichst zu beschränken, wird jedes Exemplar zweckmässig nur für eine bestimmte Heizflüssigkeit benutzt, welche dauernd im Kessel verbleibt. — Bei diesen Apparaten ist der Gasverbrauch ein minimaler. In der That können nur ganz kleine Flämmchen zur Heizung benutzt werden, damit die Dämpfe der Heizflüssigkeit im Luftkühler nicht zu weit in die Höhe steigen.

Für das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, sowohl im Wasserbade als bei höheren Temperaturen, bediene ich mich ähnlicher, nach demselben Princip construirter Apparate, die sich bisher sehr gut bewährt haben, und die ich in zwei Modellen habe anfertigen lassen: 1) als Wasserdampfbad mit constantem Niveau, unter Benutzung eines ganz kleinen Kochgefässes und Umspülung der Röhren mit Dampf, und 2) als Theeröldampfbad, gespeist mit Xylol (136°), Cumol (161°) oder Naphtalin (ca. 210°). Höhere Temperaturen auf diese Weise herzustellen, habe ich nicht versucht. Die Apparate bieten den Vortheil, ohne Ueberwachung eine völlig constante Temperatur zu liefern und zugleich sehr wenig Gas zu consumiren. Die in demselben absichtlich hervorgerufenen heftigen Explosionen haben sie ohne jede Beschädigung ertragen. Die zu erhitzenden Röhren liegen dabei, sowohl in den Wasser- wie in den Theeröldampfbädern, horizontal, resp. mit der Spitze ganz schwach aufwärts geneigt.

Die Apparate für zugeschmolzene Röhren sind erst seit kurzem bei mir in Gebrauch, und ich ziehe es deshalb vor, die genaue Beschreibung und Zeichnung derselben erst zu veröffentlichen, wenn ich bei längerer Anwendung derselben ähnliche Erfahrungen über sie werde gesammelt haben, wie bei den oben beschriebenen Tiegeltrocknern.

Die besprochenen Apparate sind in trefflicher Ausführung durch die Firma C. Desaga in Heidelberg für mich hergestellt worden und können von dieser bezogen werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

585. F. Muhlert: Ueber γ-Thiophensäure.

(Eingegangen am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit theilte ich[1]) in diesen Berichten die Gewinnung einer dritten Thiophensäure mit, von welcher damals nur der Schmelzpunkt angegeben wurde. Die grosse theoretische Wichtigkeit, welche der Existenz dreier isomerer Monocarbonsäuren des Thiophens zugeschrieben werden muss, hatten die bezüglichen Versuche veranlasst, über die ich heute näher berichten will.

Durch Oxydation des von Volhard und Erdmann entdeckten Thiotolens erhält man eine wohl krystallisirte Säure von der Formel C_4H_3SCOOH, wenn man wie folgt verfährt:

Es wurden nach Maassgabe der Egli'schen Vorschrift für die Oxydation des Theerthiotolens (diese Berichte XVIII, 548) 5 g Thiotolen mit 25 g Kaliumpermanganat und 42 g Natriumhydroxyd, in 1500 cbcm Wasser gelöst, behandelt.

Schon in der Kälte trat, besonders nach lebhaftem Umschütteln, Grünfärbung der Flüssigkeit und, bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade, Entfärbung unter reichlicher Ausscheidung von Braunstein ein. Nach Zusatz der angegebenen Menge Kaliumpermanganat war alles Oel verschwunden und die Reaction als beendet anzusehen. Es erwies sich vortheilhaft, von dem Braunstein zunächst nicht abzufiltriren, sondern das ganze Reactionsgemisch mit Schwefelsäure schwach anzusäuern, dann erst abzufiltriren und aus der Lösung die Säure mit Wasserdämpfen abzutreiben. Das schwach sauer reagirende Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Ansäuern fiel nun die Säure in feinen weissen Nadeln aus. Zur Reinigung wurden dieselben in kohlensaurem Ammonium gelöst und mit gereinigter Thierkohle aufgekocht, aus der farblosen Lösung die Säure wieder gefällt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben hinterblieben grosse Tafeln. Aus Wasser umkrystallisirt, konnte die Säure in derben, farblosen Nadeln erhalten werden. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren, wobei sie in Blättern anschiesst. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt giebt sie die Indopheninreaction. Der Schmelzpunkt sowohl der krystallisirten als der sublimirten Säure liegt bei 136°.

Ihre Alkalisalze entstehen leicht beim Lösen in Alkalien und kohlensauren Alkalien und können schön krystallisirt erhalten werden.

Die Analyse der freien Säure ergab:

0,0781 g Säure gaben 0,1440 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0198 g Schwefel.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1770.

	Berechnet	Gefunden
S	25.00	25.32 pCt.

Untersucht wurden ferner das Kalksalz und das Silbersalz.

γ-Thiophensaurer Kalk.

Das Kalksalz lässt sich beim Aufkochen einer wässerigen Lösung der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Kalk leicht rein erhalten. Es krystallisirt in derben farblosen Nadeln. Das Salz enthält Krystallwasser. Die über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Krystalle verloren bei 120° alles Krystallwasser:

0.1374 g gaben 0.0035 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
1/2 Mol. Wasser	2.97	2.54 pCt.

Von dem getrockneten Salz gaben:

0.1335 g Substanz 0.0265 g CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	13.61	13.92 pCt.

γ-Thiophensaures Silber.

Beim Vermischen heisser, verdünnter Lösungen von γ-thiophensaurem Ammonium und salpetersaurem Silber fällt das Silbersalz in glänzenden, breiten Nadeln oder Blättern aus, die sich am Licht langsam schwärzen und in Wasser nur schwer sich auflösen.

0.0771 g vom trockenen Salz gaben 0.0470 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	45.96	45.88 pCt.

Eine weitere Untersuchung der neuen Säure liegt nicht in meiner Absicht, zumal Erdmann bald nach meiner ersten Publikation die Säure ebenfalls beschrieben hat (Tageblatt d. 58. Naturforscher-Vers. zu Strassburg 1885, S. 186).

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf γ-Tribromthiotolen hoffte ich die γ-Tribromthiophensäure zu erhalten, es entstand aber ein Nitrokörper. Derselbe schmolz bei 125° und krystallisirte aus Alkohol in kurzen gelben Nadeln oder Säulen.

Die Analyse ergab, dass ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_5H_3BrN_2O_4S = C_4S\left\{\begin{matrix} Br \\ NO_2 \\ NO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

vorlag. Es war also augenscheinlich, dass die Methylgruppe unver-

ändert geblieben, aber zwei Bromatome durch zwei Nitrogruppen ersetzt waren.

0.2907 g Substanz gaben 26.5 cbcm Stickstoff bei einem Druck von 739 mm und einer Temperatur von 17.5°.

	Berechnet	Gefunden
N	10.5	10.3 pCt.

0.0702 g Substanz gaben 0.0506 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	30.0	30.6 pCt.

0.0702 g Substanz gaben 0.0644 g $BaSO_4$.

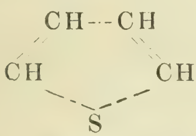
	Berechnet	Gefunden
S	12.0	12.3 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

586. L. Gattermann, A. Kaiser und Victor Meyer: Untersuchungen über die Structurformel des Thiophens.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitutionsformel, welche der eine von uns schon bei Anlass der Beschreibung des Thiophens aufgestellt[1]) und welche durch das Schema



ausgedrückt werden kann, hat durch die meisten bisher angestellten Untersuchungen Bestätigung gefunden, und sie würde wohl unbedenklich acceptirt worden sein, wenn nicht ein Widerspruch gegen dieselbe zu lösen bliebe: die Formel lässt nur 2 Reihen von Monoderivaten des Thiophens zu, während es bis jetzt den Anschein hatte, als ob drei Thiotolene (Methylthiophene) $C_4H_3S-CH_3$ und drei Thiophensäuren $C_4H_3S-COOH$ existirten. Es sei daran erinnert, dass V. Meyer, Kreis und Egli[2]) einerseits aus dem mittelst Jodthiophen,

[1]) Diese Berichte XVI, 1477.
[2]) Diese Berichte XVIII, 544.

Jodmethyl und Natrium erhaltenen Thiotolen, andererseits aus dem im Steinkohlentheer enthaltenen[1]) bei der gleichen Temperatur siedenden Körper zwei Tribromthiotolene von den Schmelzpunkten 86° und 74° isolirten, dass aber Volhard und Erdmann[2]) aus dem von ihnen dargestellten Thiotolen ein Tribromderivat vom Schmelzpunkt 34° erhielten. Dieser Umstand gab zunächst Veranlassung, das von Volhard und Erdmann[2]) erhaltene Thiotolen mit dem von dem einen von uns und seinen Schülern dargestellten zu vergleichen. Die Untersuchung, welche Hr. Muhlert zu diesem Zwecke unternahm, hat gezeigt, dass das erstere bei der Oxydation eine Säure — sie möge γ-Thiophensäure heissen — liefert, welche bei 136° schmilzt und von den aus den anderen Thiotolenen erhaltenen isomeren Säuren ganz verschieden ist.

Ehe man sich nun, auf Grund dieser sehr bestimmten Versuchsergebnisse, zur Verwerfung der bisherigen Thiophenformel entschloss, mussten die bezüglichen Verhältnisse einer neuen gründlichen Experimentalprüfung unterworfen werden. Diese haben wir unternommen und es soll über dieselbe im Folgenden berichtet werden. Vorgreifend wollen wir bemerken, dass unsere Versuche die früheren Beobachtungen zwar bestätigten, aber dennoch in unerwarteter Weise zu dem Resultate führten, dass nur zwei Reihen chemisch verschiedener Monoderivate des Thiophens existiren, und dass von diesem Gesichtspunkte aus die alte Structurformel des Körpers also beibehalten werden kann.

In erster Linie wurde eine Vergleichung der drei Thiophensäuren vorgenommen. Das Resultat lieferte eine vollkommene Bestätigung der früheren Beobachtungen. α-, β- und γ-Thiophensäure haben durchaus die ihnen früher zugeschriebenen Schmelzpunkte und Eigenschaften. Die einzige der drei Säuren, welche der Benzoësäure ähnlich ist und zwar derselben zum Verwechseln gleicht, ist, wie wir bei zahlreichen neuen Darstellungen stets wieder bestätigt fanden, die α-Thiophensäure. Die beiden isomeren Säuren vom Schmelzpunkte 126.5° und 136° gleichen der Benzoësäure weniger. Die Schmelzpunkte der Säuren wurden immer wieder von neuem bestimmt, aber sie blieben unverrückbar. Zumal die α-Säure, welche am niedrigsten schmilzt (bei 118° C.), wurde trotz der Schwierigkeiten, die deren Gewinnung bietet, im grösseren Maassstabe bereitet und wohl an 12 Mal hinter einander umkrystallisirt. Ihre Eigenschaften haben sich dabei nicht verändert.

Wie die nachfolgende Beschreibung der Versuche über das Theerthiotolen zeigen wird, hat es sich herausgestellt, dass dieser Körper

---

[1]) Diese Berichte XVII, 787 und XVIII, 544.

[2]) Diese Berichte XVIII, 454.

nicht einheitlich ist, sondern β- und γ-Thiotolen miteinander vermischt enthält. Es lag daher der Gedanke nahe, zu vermuthen, dass auch die α-Thiophensäure eine Mischung oder Krystallverbindung von β- und γ-Säure sei. Das ist indessen nicht der Fall. Wir haben die beiden Säuren in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt krystallisiren gelassen. Wir haben eine Mischung von β- und γ-Thiotolen künstlich bereitet und der Oxydation unterworfen; aber wir erhielten stets Mischungen von β- und γ-Thiophensäure, oder zuweilen, wenn die Menge der γ-Verbindung geringer war, reine β-Säure, niemals aber vermochten wir, künstlich einen Körper, der der Benzoësäure ähnlich war und die Eigenschaften der α-Thiophensäure besass, so zu erzeugen.

Da die α-Säure bisher meist aus Theerproducten erhalten wurde und es daher noch immer denkbar gewesen wäre, dass die Ausgangsmaterialien Spuren von Benzolderivaten enthalten hätten, der Säure also, obwohl sie sich bei der Analyse als rein erwies, Spuren von Benzoësäure beigemengt gewesen wären, so haben wir reine β-Thiophensäure absichtlich mit kleinen Mengen von Benzoësäure verunreinigt und das Gemisch der Krystallisation unterworfen. Die Verbindungen krystallisirten nicht zusammen, und es gelang auch so nicht, β-Thiophensäure in α-Säure zu verwandeln.

Wir haben endlich den directen Beweis erbracht, dass die α-Thiophensäure ein einheitlicher Körper ist, indem wir dieselbe durch Krystallisation aus Wasser in Einzelfractionen zerlegten und diese getrennt untersuchten. Dieselben hatten nicht nur immer die gleichen Schmelzpunkte, sondern auch dieselbe Löslichkeit im Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

Löslichkeit der α-Thiophensäure in Wasser:

I. Fraction: 10 ccm bei $\left\{\begin{matrix}21^0 \text{ C.}\\17^0 \text{ C.}\end{matrix}\right.$ gesättigter Lösung erforderten bei der Titration (als Indicator diente Phenolphtaleïn) $\left\{\begin{matrix}6 \text{ ccm}\\5.95 \text{ ccm}\end{matrix}\right.$ $^1/_{10}$ normal Kalilauge.

II. Fraction: 10 ccm bei 17^0 gesättigter Lösung erforderten 5.92 ccm $^1/_{10}$ normal Kalilauge.

III. Fraction: 10 ccm bei 17^0 gesättigter Lösung erforderten 5.95 ccm $^1/_{10}$ normal Kalilauge.

In ähnlicher Weise wurde auch die β-Säure untersucht, obwohl an deren Einheitlichkeit ein Zweifel überhaupt niemals gehegt worden war. Wir fanden:

Löslichkeit der β-Thiophensäure in Wasser von 21^0 C.

I. Fraction: 10 ccm gesättigter Lösung erforderten 4.45 ccm $^1/_{10}$ normal Kali.

II. Fraction: 10 ccm gesättigter Lösung erforderten 4.45 ccm $^1/_{10}$ normal Kali.

Somit steht es fest: die Thiophensäuren sind reine, einheitliche Substanzen.

Trotzdem aber sind nur zwei derselben chemisch verschieden.

Von Bonz ist nachgewiesen, dass die Bromsubstitutionsproducte der α- und β-Säure identisch sind[1]).

Wollte man, so gezwungen dies auch erscheinen würde, die Uebereinstimmung aller Eigenschaften der gebromten Säuren und ihrer Derivate für einen Zufall halten, so widerspricht dem die Untersuchung der Ketone, die sich durch Destillation der Kalksalze bilden und welche von dem einen von uns (L. Gattermann) in einer besonderen Notiz (cfr. das vorliegende Heft) beschrieben sind. Diese Körper sind unzweifelhaft identisch. Nicht nur im Aussehen und Schmelzpunkt stimmen dieselben überein, sondern sie zeigen zufälliger — und glücklicher Weise ein so auffallendes Verhalten gegenüber dem polarisirten Lichte, dass, da dieses bei beiden völlig das gleiche ist, ein Zweifel an ihrer Identität nicht bestehen kann. Hr. Prof. Klein, welcher die Güte hatte diese Erscheinung zu untersuchen, machte uns hierüber die in der folgenden Abhandlung abgedruckte Mittheilung.

Die Verhältnisse, so unerwartet und complicirt sie also auch bei den isomeren Thiophensäuren liegen, führen somit zu dem folgenden Resultate:

Es giebt nur zwei chemisch verschiedene Thiophensäuren, die eine dieser Säuren kann aber in zwei physikalisch verschiedenen Formen auftreten; während sie gewöhnlich als β-Säure mit dem Schmelzpunkt 126.5^0 auftritt, wird sie, wenn mittelst der Cyankaliumdestillation bereitet, vom Schmelzpunkt 118^0 und als eine der Benzoësäure ähnliche, beträchtlich leichter lösliche Säure erhalten (α-Thiophensäure). Die α- und β-Thiophensäure sind aber chemisch identisch, da sie dieselben Derivate liefern. Worauf die physikalische Verschiedenheit der α- und β-Thiophensäure beruht, vermögen wir nicht zu sagen. Eine Umwandlung der einen in die andere ist bisher nicht gelungen. Als wir die β-Säure in ihr Nitril (β-Cyanthiophen) verwandelten und dies wieder verseiften, gewannen wir reine β-Säure. Es sei übrigens daran erinnert, dass ähnliche Beobachtungen in der Thiophenreihe bereits gemacht sind. Auch das Dinitrothiophen ist von Stadler und dem einen von uns in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen erhalten worden.

Wir wenden uns nunmehr zu der Beschreibung der Untersuchung über die drei Thiotolene. Auch hier haben merkwürdige und nicht

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2308.

vorauszusehende Thatsachen die Erscheinungen verwickelt, welche sich aber schliesslich in völlig befriedigender Weise aufklärten, sodass jetzt nicht nur die Existenz blos zweier Thiotolene feststeht, sondern auch ein ähnliches ungelöstes Räthsel wie dasjenige von dem gegenseitigen Verhältnisse der α- und β-Säure hier nicht geblieben ist.

Wenn man β-Thiotolen (aus Jodthiophen) oder γ-Thiotolen (aus Brenzweinsäure) tribromirt, so erhält man Körper, welche immer dieselben constanten Eigenschaften besitzen. Die Schmelzpunkte sind die oben angegebenen. Aber anders verhält es sich mit dem Theerthiotolen. — Zur Tribromirung desselben war bislang nie ein vollkommen reines Dibromthiotolen, sondern eine Fraction, welche innerhalb ca. 5^0 unter und 5^0 über dem richtigen Siedepunkt destillirte, angewandt. Fängt man jedoch Fractionen auf, welche bei 210—220, 220—227, 227—229, 229—240^0 (uncorr.) sieden, so erhält man aus diesen Tribromide, welche bezüglich bei 60^0, 50^0, 39^0 und 70^0 schmelzen, Zahlen, die mit dem jeweiligen Verlauf der Bromirung variiren; tribromirt man die von der gleichen Dibromirung stammende Fraction von 210—240, so erhält man ein Dibromderivat, welches mit dem bei 74^0 schmelzenden durchaus identisch war. Während diese Beobachtungen anzudeuten schienen, dass das bei 74^0 schmelzende Tribromthiotolen ein Gemisch ist, dessen einer Bestandtheil mit dem Volhard'schen, bei 34^0 schmelzenden Tribromthiolen identisch ist, wies uns ein anderer Versuch auf den zweiten Bestandtheil desselben hin. Bei einer etwas anders verlaufenen Tribromirung erhielten wir unter nicht näher ermittelten Umständen ein Tribromthiotolen, welches bei 84—85^0 schmolz, und somit auf das aus dem synthetischen Thiotolen dargestellte, bei 86^0 schmelzende Tribromderivat hinwies. Dass jenes nunmehr bei häufigem Umkrystallisiren unveränderlich bei 39^0 schmelzende Tribromthiotolen die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung hatte, erwies die folgende Analyse:

Ber. f. $C_4Br_3S-CH_3$		Gefunden	0.2266 g gaben nach Carius
Br	71.64	71.99 pCt.	0.3825 g AgBr und
S	9.55	9.38 »	0.1549 g $BaSO_4$.

Wir vermutheten hiernach zunächst, das der bei 74^0 schmelzende Körper überhaupt nicht existire, sondern eine blosse Mischung der beiden anderen sei. Das ist indessen nicht der Fall. Um die Annahme zu prüfen, haben wir ihn mit Alkohol bei einer Temperatur von 50^0 C. anhaltend ausgewaschen. Enthielt er den bei 39^0 schmelzenden Körper, so hätte dieser offenbar geschmolzen und durch das Saugfilter gezogen werden müssen; aber der Schmelzpunkt der Verbindung änderte sich bei dieser Operation nicht. Auch lässt er sich durch gebrochene Krystallisation, wenn einmal gebildet, nicht wieder

spalten. Als er auf einem Objectträger im Luftbade einer Temperatur von 60° ausgesetzt wurde, waren keine geschmolzenen Partikel unter dem Mikroskope zu beobachten, wie es doch hätte der Fall sein müssen, wenn die bei 39° schmelzende Modification als solche vorhanden gewesen wäre. Sonach liegt in der bei 74° schmelzenden Substanz ein Körper vor, der durch Zusammenkrystallisiren der beiden, bei 39° und 86° schmelzenden Bromide gebildet und auf die gewöhnliche Weise nicht wieder zu zerlegen ist. An Beispielen solcher Art des Zusammenkrystallisirens fehlt es bekanntlich nicht. Erst kürzlich hat z. B. Engler eine ähnlich constant schmelzende Krystallvereinigung von Trinitrocumol und Trinitromesitylen beschrieben. [1]) Hier ist freilich eine Zerlegung gelungen, die bei unserem Tribromide, wenn es einmal gebildet ist, nicht mehr gelingt.

Es ist uns schliesslich gelungen, den directen Beweis für die Natur des bei 74° schmelzenden Körpers durch die Synthese zu erbringen. Wir mischten zu diesem Zweck γ- und β-Thiotolen im Verhältniss von zwei Theilen des ersten zu fünf Theilen des letzteren und verwandelten die Mischung in Tribromproduct. So konnten wir einen Körper vom Schmelzpunkte 76° und allen Eigenschaften des α-Tribromthiotolens erhalten, welcher sich ebenfalls durch Krystallisation nicht in seine Componenten zerlegen liess.

Das Ergebniss dieser Versuche ist also das folgende:

I. Es giebt zwei chemisch verschiedene Thiophensäuren: die β-Säure (Schmelzp. 126.5°) und die γ-Säure, welche bei 136° schmilzt. Die α-Säure vom constanten Schmelzpunkt 118° ist mit der β-Säure chemisch identisch.

II. Es giebt nur zwei Thiotolene, die β- und die γ-Verbindung. Das sogenannte α-Thiotolen des Steinkohlentheers ist eine Mischung der β- und γ-Verbindung; die Tribromide dieser beiden Substanzen können miteinander zusammen krystallisiren und bilden dann eine, auf die gewöhnliche Weise nicht mehr zerlegbare Doppelverbindung, welcher ein eigenartiges Thiotolen nicht entspricht.

Sonach wäre also die Zahl der chemisch verschiedenen Monoderivate des Thiophens wieder auf zwei zurückgeführt und es ist kein Grund, die früher aufgestellte Formel desselben zu verlassen, für welche ausser den schon früher hervorgehobenen Thatsachen auch die zahlreichen Synthesen von Tiophenen sprechen, welche Paal inzwischen kennen gelehrt hat.

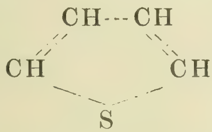
Auffällig bleibt nun die Thatsache, dass das Dinitrothiophen Salze zu bilden im Stande ist, welche leicht verständlich wäre, wenn

---

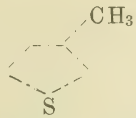
[1]) Diese Berichte XVIII, 2235.

man im Thiophen eine CH_2-Gruppe und in seinen Nitroderivaten den Complex $CHNO_2$ annehmen dürfte (vergl. V. Meyer, diese Berichte XVIII, 1328). Da die mehrfach nitrirten Benzolderivate diese Fähigkeit nicht besitzen, so muss geschlossen werden, dass die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Nitrogruppen und einem Schwefelatom im Molekül in höherem Maasse acidificirend wirkt, als das Vorhandensein mehrerer, selbst dreier Nitrogruppen, wie es z. B. im Trinitrobenzol vorkommt.

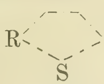
Was die Constitution der Substitutionsproducte des Thiophens anbelangt, so liegt jetzt eine Anzahl von Thatsachen vor, welche bestimmte Schlüsse ermöglicht. Legen wir die Formel



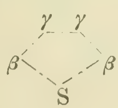
zu Grunde, so muss, um bei den Monoderivaten zu beginnen, das von Volhard und Erdmann erhaltene Thiotolen, weil aus Brenzweinsäure erhalten, die Formel



erhalten, welche demnach als für die γ-Reihe maassgebend erscheint. Die β-Reihe (β-Thiophensäure, β-Thiotolen, Jodthiophen, Acetothiënon u. s. w.) muss die substituirenden Gruppen neben dem Schwefelatom enthalten und wird durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formel kommt nach Schleicher's Versuchen[1]) dann auch dem Monobromthiophen zu. Für die beiden Reihen von Monoderivaten möchten wir, trotzdem die dritte als chemisch selbstständige Serie verschwunden ist, dennoch die Namen β und γ beibehalten und der α-Thiophensäure sowie den sich ihr etwa noch anreihenden Körpern die Bezeichnung α belassen. Bei Stellungsfragen ist dann das Schema



zu Grunde zu legen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1771.

Das Dibromthiophen, weil aus dem β-Monobromide entstehend, muss wenigstens ein Bromatom in der β-Stellung enthalten, während für sein zweites Bromatom die Stellung noch zu ermitteln ist.

Das von Paal dargestellte Thioxen ist nach seiner Bildungsweise, wie vom Entdecker hervorgehoben, eine β_1-β-Verbindung und durch die Formel



auszudrücken.

Noch bleiben unter den einfacheren Derivaten des Thiophens etliche, über deren Natur bestimmtes vorläufig nicht ausgesagt werden kann.

Die beiden physikalisch isomeren Dinitroderivate, welche Stadler und der Eine von uns beschrieben haben und von denen sich das eine in das andere verwandeln lässt, bleiben, ebenso wie die α-Thiophensäure, in ihrer Natur noch unaufgeklärt. Ebensowenig ist es bis jetzt verständlich, wieso sich durch die Cyankaliumreaction immer nur α-, niemals aber β- oder γ-Thiophensäure hat erhalten lassen. Die Versuche von Hrn. Pendleton, über welche schon vor längerer Zeit[1]) andeutungsweise berichtet ist, haben diese Thatsache wiederholt bestätigt, werden indessen, um womöglich endgültige Aufklärung dieser Frage zu erzielen, noch weiter fortgesetzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

587. L. Gattermann: Ueber α- und β-Thiënon.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Ketonen, welche der Thiophenreihe angehören, waren bislang das von Peter (diese Berichte XVII, 2643) beschriebene Acetothiënon, Messinger's Acetylthioxen, sowie das von Comey (diese Berichte XVII, 790) dargestellte Phenyl-Thiënyl-Keton bekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unternahm ich es, die noch fehlenden α- und β-Dithiënylketone darzustellen, zugleich hoffend, dadurch vielleicht die Lösung der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der α- und β-Thiophensäure fördern zu können.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1771.

Phosgen und Thiophen.

Leitet man in Thiophen Phosgen ein, so wird dies unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter starker Volumenvermehrung absorbirt. So hatten 20 g Thiophen nach 3—4stündigem Durchleiten 50 g Phosgen aufgenommen, wodurch das Volumen sich auf mehr als das Doppelte vergrössert hatte. In diese Lösung, welche mit dem gleichen Volumen Ligroïn verdünnt war, wurden unter Kühlung mit Wasser allmählich 25 g Aluminiumchlorid eingetragen. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung verwandelte sich das letztere in eine dunkle, voluminöse Masse. Nachdem das Reactionsgemisch einige Stunden sich selbst überlassen war, wurde das Ligroïn sowie das nicht angegriffene Thiophen auf dem Wasserbade abdestillirt, wonach ein schwarzer, voluminöser Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde zur Entfernung des Aluminiumchlorids mit Wasser behandelt und dann nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine bräunlich gefärbte, krystallinische Masse, welche, von etwas öliger Flüssigkeit durch Abpressen auf einer Thonplatte getrennt, durch Destillation fast farblos erhalten wurde. Der Körper ist das gesuchte Keton.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_4H_3S-CO-C_4H_3S$	Gefunden	0.0896 g gaben nach
S 32.99	33.14 pCt.	Carius 0.2160 g $BaSO_4$.

Das Dithiënylketon (Thiënon) ist in der Wärme in Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten meist erst nach längerer Zeit in derben, farblosen Nadeln oder langen, schmalen Tafeln, welche an den beiden Enden zugespitzt sind und, wenn sie von grösseren Dimensionen sind, meistens schwach gelb gefärbt erscheinen.

Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei 87—88°, sein Siedepunkt bei 326° (uncorr.). Die Ausbeute lässt bei dieser Methode viel zu wünschen übrig, da aus 20 g Thiophen nur 3 g reines Thiënon erhalten wurden. Zur näheren Charakterisirung wurde dann das Thiënon nach der Methode von E. Fischer (diese Berichte XVII, 573) in sein Hydrazid übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Gebilden, welche bei 137° schmelzen[1]).

[1]) In Betreff der optischen Eigenschaften des Thiënons verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Klein die folgenden Mittheilungen:

Lange, schmale, gelbe Blättchen mit etwas geschwungenen Seitenlinien, oben und unten wie abgebrochen erscheinend. Auslöschung des Lichtes parallel und senkrecht zur langen Erstreckung. Pleochroitisch: gelb, wenn die lange Erstreckung der Blättchen parallel der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes ist, senkrecht dazu weisslich. Optisch zweiaxig. I. Mittellinie senkrecht auf der Ebene der Blättchen. Axenebene für Roth, Gelb, Grün parallel

Was nun die Constitution des Thiënons anbelangt, so war es angesichts der Thatsache, dass negative Gruppen im Thiophen zunächst die β-Wasserstoffatome substituiren, sehr wahrscheinlich, dass dasselbe zwei β-Thiënylreste mit Carbonyl verbunden enthält, eine Annahme, die durch die folgende Synthese desselben Ketons aus β-thiophensaurem Kalk bestätigt wurde:

Trockne Destillation des β-thiophensauren Kalks.

Wird β-thiophensaurer Kalk in Portionen von 2 g vorsichtig in einer Knieröhre erhitzt, so destillirt ein roth gefärbtes Oel über, welches bald zu schönen Nadeln erstarrt. Von etwas anhaftender Flüssigkeit durch Abpressen befreit, wurde es aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich nun in allen seinen Eigenschaften als vollständig mit dem oben beschriebenen Thiënon übereinstimmend, so dass kein Zweifel darüber herrschen kann, dass in diesem, wie vermuthet, ebenfalls β-Thiënon vorlag. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren eine bessere als die obige, da aus 2 g Kalksalz 0.5 g Thiënon erhalten wurden.

Trockne Destillation des α-thiophensauren Kalks.

Ich versuchte dann auch das α-Thiënon durch Destillation des α-thiophensauren Calciums darzustellen. Bei meinen ersten Versuchen wandte ich ein Kalksalz an, welches fast farblos, aber aus einer Säure dargestellt war, welche nicht durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt war. Ich erhielt hieraus nur minime Mengen eines Oeles, welches nicht zum Erstarren zu bringen war. Destillation im Vacuum sowie Verdünnung des trocknen Salzes mit den verschiedenartigsten Körpern führten zu keinem andern Resultate, so dass ich aus diesem verschiedenartigen Verhalten des α- und β-thiophensauren Calciums anfangs geneigt war, eine chemische Verschiedenheit der α- und β-Thiophensäure zu folgern.

Zum Zwecke anderer Versuche führte ich nun aber den mir noch gebliebenen Vorrath an α-thiophensaurem Calcium wieder in die freie Säure über und reinigte diese durch häufige Krystallisation aus Wasser. Als ich dann behufs eines letzten Versuches die so gereinigte Säure wieder in ihr Calciumsalz verwandelte und dies der trockenen Destillation unterwarf, erhielt ich zu meinem grossen Erstaunen in ebenso

---

der langen Erstreckung der Blättchen, für Blau senkrecht darauf. Axenwinkel in Luft für Roth (Li-licht) = 83°, für Gelb (Na-licht) = 66½°, für Grün (Tl-licht) = 45°. Curvensystem bisweilen nicht ganz normal. Doppelbrechung für Roth, Gelb, Grün negativ.

Krystallsystem demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit rhombisch.

reichlicher Menge, wie bei der β-Thiophensäure, ein rothes Oel, welches genau zu den charakteristischen Nadeln des β-Ketons erstarrte. Durch häufige Krystallisation gereinigt, zeigte das Keton den Schmelzpunkt 87° und erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen identisch. Die auffallenden optischen Eigenschaften desselben stimmten, nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Klein, ebenfalls mit denen des β-Thiënons überein. Die Consequenzen dieser auffallenden Thatsachen sind in der Arbeit über die Constitutionsformel des Thiophens (siehe die vorstehende Abhandlung) gezogen. Die auffallende Thatsache indessen, dass das α-thiophensaure Calcium, wenn nicht ganz rein, nur Spuren eines Ketons liefert, im völlig reinen Zustande aber dasselbe in reichlicher Menge giebt, möchte ich hier besonders betonen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

588. E. Schleicher: Zur Kenntniss des Monobromthiophens und Aethylthiophens.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Während die Monojod- und die Dibromverbindung des Thiophens leicht zu erhalten und daher ausführlich studirt sind, fehlte es bisher ganz an Untersuchungen über das Monobromthiophen. V. Meyer[1]) hat dasselbe erhalten, analysirt, auch sein specifisches Gewicht und seinen Siedepunkt bestimmt, aber er konnte nur so kleine Mengen davon isoliren, dass ein näheres Studium desselben unmöglich war.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Prof. V. Meyer[2]) mitgetheilt, dass in dem für ihn in den Farbewerken Höchst im Grossen hergestellten rohen Dibromthiophen erhebliche Mengen von Monobromthiophen enthalten sind. Er übergab mir das zur Isolirung dieses Körpers erforderliche Material und konnte ich aus demselben leicht ein grösseres Quantum Monobromthiophen darstellen.

Gewinnung des Monobromthiophens.

Die niedrig siedenden Fractionen aus mehreren Kilo Rohproduct wurden zur Zersetzung von Additionsproducten mehrere Stunden

[1]) Diese Berichte XVI, 1472.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1489.

hindurch am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das zu Boden sinkende Oel wurde vom überstehenden Wasser geschieden, getrocknet und fractionirt. Da der abdestillirte Alkohol, mit viel Wasser verdünnt, reichliche Mengen eines Oeles abschied, welches ein höheres specifisches Gewicht als Wasser besass und die Indopheninreaction gab, so wurde auch dieses isolirt, getrocknet und mit dem vorher erhaltenen Oel zusammen fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden von dem bei 149—154° übergehenden Antheil Schwefelbestimmungen gemacht.

Die Analyse ergab:

1. 0.1544 g des Oeles gaben, nach der Carius'schen Methode analysirt, 0.1340 g Baryumsulfat, entsprechend 0,0184 g = 11,92 pCt. Schwefel.

2. 0.1757 g Oel gaben 0.1526 g Baryumsulfat, entsprechend 0,02096 g = 11,93 pCt. Schwefel.

Für C_4H_3SBr berechnet sich aber ein Schwefelgehalt von 19.63 pCt. Es enthält also das Product

60 pCt. Bromthiophen und
40 pCt. Brombenzol.

Da eine weitere Reinigung durch Fractioniren nur mit grossen Verlusten an dem kostbaren Material verbunden sein musste, so wurde davon abgesehen und dieses 60procentige Bromthiophen zu den folgenden Versuchen verwendet.

Constitution des Monobromthiophens.

Das Monojodthiophen liefert in der Fittig'schen und Wurtzschen Synthese β-Thiotolen, β-Aethylthiophen und β-Thiophensäure, gehört also der β-Reihe an.

Um die Frage für das Bromthiophen zu entscheiden, habe ich dasselbe nach der Fittig'schen Methode in Aethylthiophen übergeführt.

Einwirkung von Bromäthyl und Natrium auf Monobromthiophen.

Hierbei wurde ganz genau nach der von Fittig und König (Ann. Chem. Pharm. 144, S. 277) gegebenen Vorschrift verfahren. Es kamen zunächst zur Anwendung 22 g Bromthiophen auf 15 g Aethylbromid und 10 g Natrium in absolut-ätherischer Lösung. Die Reaction trat bei guter Eiskühlung bereits vor Ablauf einer Viertelstunde ein und war innerhalb weniger Stunden vollendet. Der sich absetzende Schlamm zeigte eine gelbbraune Farbe. Es wurde nun der Aether auf dem Wasserbad abdestillirt, dann das Reactions-

product über freier Flamme übergetrieben und durch wiederholtes Fractioniren gereinigt.

Das so erhaltene Oel zeigte den Siedepunkt des β-Aethylthiophens und gab die Laubenheimer'sche Reaction mit prachtvoll violetter Färbung.

Bei der Schwefelbestimmung gaben 0.1534 g Oel 0.2128 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0292 = 23.98 pCt. Schwefel.

Die Formel $C_4H_3S . C_2H_5$ verlangt einen Schwefelgehalt von 28.57 pCt. Das Product enthielt also 84 pCt. Aethylthiophen und 16 pCt. Aethylbenzol und es war folglich verhältnissmässig mehr Bromthiophen als Brombenzol in die Aethylverbindung übergegangen.

Um die Identität des Aethylthiophens mit der β-Verbindung festzustellen, wurde das Tribromderivat und die Säure daraus dargestellt.

Darstellung des Tribromäthylthiophens.

Eine kleine Menge (etwa ½ g) Aethylthiophen wurde so lange mit gesättigtem Bromwasser, das immer wieder erneuert wurde, geschüttelt, als noch Brom aufgenommen wurde. Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte Oel wurde dann in ein Schälchen gegossen und, unter wiederholtem Zusatz einiger Tropfen Brom, so lange stehen gelassen, bis das gesammte Oel zu einer festen Krystallmasse erstarrt war. Die Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die so erhaltenen farblosen Krystallblättchen stimmten in ihren Eigenschaften und namentlich ihrem Schmelzpunkt (108°) vollständig mit dem von Bonz[1]) durch Bromiren von β-Aethylthiophen erhaltenen Tribromäthylthiophen überein.

Oxydation des Aethylthiophens.

1.17 g Aethylthiophen wurden mit einer Lösung von 6.7 g Kaliumpermanganat und 17.1 g Natron in 550 ccm Wasser so lange in der Kälte geschüttelt, bis die violettrothe Farbe der Lösung in eine rein grüne übergegangen war. Hierauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Manganhyperoxydhydratniederschlag sich vollständig abgesetzt und die darüber stehende Lösung sich entfärbt hatte, dann angesäuert, filtrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, mit Aether geschüttelt um unzersetztes Aethylthiophen zu entfernen, und mit Thierkohle gekocht. Die entfärbte Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Abdampfrückstand des Aetherauszuges mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 549.

Die so erhaltene Säure bildete farblose glänzende Nadeln, die bei 126—127° schmolzen und unzersetzt in dünnen Blättchen sublimirten. Sie war in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie zeigte also ganz die Eigenschaften und namentlich den charakteristischen Schmelzpunkt der von Nahnsen entdeckten β-Thiophensäure, wie sie von Egli[1]) durch Oxydation von β-Aethylthiophen, von Nahnsen[2]) aus Jodthiophen mittelst der Wurtz'schen Synthese, sowie von Peter[3]) durch Oxydation von β-Acetothiënon erhalten worden ist.

Es gehört also das Monobromthiophen, ebenso wie das Monojodthiophen, der β-Reihe an.

Bei diesem Anlasse in den Besitz grösserer Mengen von Aethylthiophen gelangt, habe ich diesen Körper weiteren Untersuchungen unterworfen.

Aethylthiophensäure, $C_4H_2S<^{C_2H_5}_{COOH}$.

Zunächst stellte ich mir aus Aethylthiophen durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd eine grössere Menge von Monojodäthylthiophen dar und führte dies dann mittelst der Wurtz'schen Synthese in Aethylthiophensäureäthylester über.

Es kamen zur Anwendung 27 g Monojodäthylthiophen, 13 g Chlorkohlensäureäther und 800 g 1 procentiges Natriumamalgam.

Die Reaction trat bereits beim Zusammenbringen der Substanzen ein[4]) und wurde durch Erhitzen am Rückflusskühler im Salzbad zu Ende geführt. Nach dem Abgiessen des verflüssigten Quecksilbers wurden die zurückbleibenden braunen Massen nach dem Vorgange Nahnsen's[5]) mit Wasserdämpfen behandelt. Ausser dem Aethylester der Aethylthiophensäure gingen mit den Wasserdämpfen farblose Krystallblättchen in reichlicher Menge über, die sich am Lichte bald dunkel färbten und sich als quecksilberhaltig erwiesen. Der Rückstand im Destillationsgefäss enthielt das Natriumsalz der Säure in ziemlich beträchtlicher Menge, aus welchem diese abgeschieden und mit der aus dem Aethylester erhaltenen Hauptmasse zusammen später weiter verarbeitet wurde.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 546.

[2]) Diese Berichte XVII, 2192.

[3]) Diese Berichte XVII, 2643.

[4]) Die Wurtz'sche Synthese scheint in der Thiophenreihe ganz allgemein leicht durchführbar zu sein. Hr. Louis E. Levy ist eben mit dem Studium der Säuren beschäftigt, die aus den isomeren Jodthiotolenen und Chlorkohlensäureäther entstehen. V. Meyer.

[5]) Diese Berichte XVII, 2192.

Der Ester wurde durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser eingegossen und die alkalische Lösung ausgeäthert und dann angesäuert. Die ausgeschiedene Säure wurde in Aether aufgenommen, der Aether abgedunstet und der Rückstand in Ammoniumcarbonatlösung gelöst. Die ammoniakalische Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt, filtrirt und angesäuert, wobei sich die Säure als milchige Trübung ausschied. Nach dem Erstarren wurde sie abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Man erhält so die Aethylthiophensäure in farblosen glänzenden Krystallen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zunächst als Oel ab, welches bei weiterem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 71°.

Schwefelbestimmung:

0.1658 g Säure gaben 0.2503 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0344 = 20.73 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(C_2H_5)COOH$
S	20.73	20.51 pCt.

Calciumsalz.

Dasselbe wurde dargestellt durch längeres Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit feingepulvertem Kalkspath am Rückflusskühler, Filtriren und Einengen des Filtrats zunächst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure im Vacuum. Die aus der Mutterlauge herausgenommenen Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgetrocknet und stellten farblose, seideglänzende Krystallnadelaggregate dar.

0.2218 g des lufttrockenen Salzes wurden im Xylolbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und verloren dabei 0.0256 g = 11.54 pCt. Wasser.

Der Rückstand, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, gab 0.0778 g Calciumsulfat = 0.0229 g = 10.32 pCt. Calcium.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_2S(C_2H_5)CO_2)_2Ca + 2^1/_2H_2O$
H_2O	11.54	11.39 pCt.
Ca	10.32	10.13 »

Silbersalz.

Zunächst wurde durch Lösen der Säure in Ammoniumcarbonatlösung und Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eine Lösung des Ammoniumsalzes dargestellt und diese durch Silbernitratlösung ausgefällt. Das Silbersalz schied sich als käsiger Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann ge-

trocknet wurde. In heissem Wasser ist das Silbersalz löslich, jedoch färbt sich die wässrige Lösung namentlich beim Kochen bald dunkel. Trocken ist es lichtbeständig.

Silberbestimmung:

0.1834 g Silbersalz gaben nach mehrmaligem Abrauchen mit Salpetersäure und Salzsäure 0.0998 g Chlorsilber, entsprechend 0.0751 g = 40.94 pCt. Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(C_2H_5)CO_2Ag$
Ag	40.94	41.06 pCt.

Oxydation der Aethylthiophensäure.

1 g Aethylthiophensäure wurde mit einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat und 8.5 g Natron in 260 g Wasser ganz in der Weise, wie oben für Oxydation des Aethylthiophens beschrieben, oxydirt. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung wurde angesäuert, filtrirt und das Filtrat ausgeäthert. Der Rückstand der Aetherausschüttelung wurde mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen und die alkalische Lösung durch Thierkohle entfärbt. Beim Ansäuern fiel ein weisses Pulver aus, welches nochmals durch Lösen in Ammoniumcarbonat und Ausfällen durch Ansäuern gereinigt wurde.

Man erhält so die Dicarbonsäure als ein weisses Pulver, welches in Wasser kaum, in Aether leichter löslich ist. In einer Lösung der Alkalicarbonate löst sie sich unter Aufbrausen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung.

Zu ihrer näheren Charakterisirung wurden der Dimethyl- und der Diäthylester dargestellt, indem die Säure zunächst in ihr Ammoniumsalz verwandelt, dieses in das Silbersalz übergeführt und hieraus durch Kochen mit der berechneten Menge Jodmethyl resp. Jodäthyl in ätherischer Lösung am Rückflusskühler die Ester erhalten wurden. Die ätherische Lösung wurde vom Jodsilber abfiltrirt, mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet und verdunsten gelassen.

Der Dimethylester krystallisirte in kurzen derben glänzenden Prismen, die bei 147° schmolzen und in Alkohol und Aether löslich waren.

Der Diäthylester bildete farblose Blättchen, die bei 51.5° schmolzen und in Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich waren, als der Dimethylester.

Acetoäthylthiënon.

Da es aus theoretischen Gründen sehr wichtig erscheint, auf verschiedenen Wegen zu Dicarbonsäuren des Thiophens zu gelangen und diese zu vergleichen, so habe ich den folgenden Weg zu diesem Ziele eingeschlagen.

Das Aethylthiophen wurde nach Friedel und Crafts acetylirt und zwar kamen zur Anwendung 33 g Aethylthiophen (84procentig) und 20 g Acetylchlorid in 160 g Petroläther gelöst. In diese Mischung wurden ca. 30 g Aluminiumchlorid langsam eingetragen und im Uebrigen ganz verfahren, wie es Peter[1]) für die Darstellung von Acetothiënon angiebt.

Das Acetoäthylthiënon wurde erhalten als eine fast farblose, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, die zunächst analysirt wurde.

1. 0.1778 g Substanz gaben 0.2438 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0335 g = 18.84 pCt. Schwefel.

2. 0.1726 g Substanz gaben 0.2384 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03272 g = 18.97 pCt. Schwefel.

Da die Formel $C_4H_2S(C_2H_5).CO.CH_3$ einen Schwefelgehalt von 20.78 pCt. verlangt, so wurde das Oel nochmals fractionirt, die bei 244° übergehende Hauptmasse gesondert aufgefangen, mit Wasserdämpfen übergetrieben, getrocknet und analysirt.

0.1704 g Substanz gaben 0.2380 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03269 g = 19.18 pCt. Schwefel.

Es konnte also das Acetoäthylthiënon auf diesem Wege nicht von der entsprechenden Verbindung der Benzolreihe getrennt werden.

Hydroxylaminderivat.

0.75 g Acetoäthylthiënon, 0.7 g salzsaures Hydroxylamin und 0.4 g Natron wurden in alkoholischer Lösung ca. 18 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann das Reactionsproduct in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Acetoxim zunächst ölig abschied, später aber zu weissen Krystallen erstarrte, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Krystalle schmolzen bei 110°, erweichten aber schon einige Grad vorher.

Stickstoffbestimmung:

0.1744 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt bei 756 mm Barometerstand und 23° C. 12.8 ccm feuchten Stickstoff = 0.01435 g = 8.23 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S<\begin{matrix}C_2H_5\\C(NOH).CH_3\end{matrix}$
N	8.23	8.28 pCt.

Nitrirung des Acetoäthylthiënons.

In gut abgekühlte rauchende Salpetersäure wurde das Acetoäthylthiënon langsam tropfenweise eingetragen und die Lösung dann sofort

[1]) Diese Berichte XVII, 2643.

in kaltes Wasser gegossen. Es bildete sich eine Emulsion, die sich jedoch bald in nadelförmige Krystalle verwandelte, die die ganze Flüssigkeit erfüllten. Die Krystalle wurden abfiltrirt und in Aether gelöst. Dazu wurde die Aetherausschüttelung des Filtrats gegeben und beides mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete ätherische Lösung wurde der Krystallisation überlassen.

Der Nitrokörper wurde in weissen, glänzenden, zarten Nadeln erhalten, die bei 71° schmolzen (zwei isomere Modificationen mit differenten Schmelzpunkten, wie sie Peter[1]) beim Nitroacetothiënon beobachtete, konnten auch beim langsamsten Verdunstenlassen des Aethers nicht erhalten werden).

Der Nitrokörper war in kaltem Wasser sehr wenig mit schwach gelber Farbe, in kochendem Wasser reichlich mit gelber bis röthlicher Farbe löslich. Bei langsamem Erkalten schied er sich in langen Nadeln wieder ab. In Alkohol und namentlich in Aether war er leicht löslich. Die alkoholische Lösung nahm auf Zusatz einer Spur Natron eine prachtvoll purpurrothe Farbe an, die sich ziemlich lange hielt.

Stickstoffbestimmung:

0.1370 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 8.7 ccm feuchten Stickstoff bei 750 mm Barometerstand und 24° C. = 0.00963 g = 7.03 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4SH\begin{cases}NO_2\\C_2H_5\\CO.CH_3\end{cases}$
N	7.03	7.035 pCt.

Oxydation des Acetoäthylthiënons.

Auf 7.8 g Acetoäthylthiënon wurden 60 g Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung einwirken gelassen. Im Uebrigen war das Verfahren dasselbe, wie das zur Oxydation der Aethylthiophensäure beschriebene, nur mit dem Unterschied, dass hier zur Entfernung entstandener Monocarbonsäuren das abgeschiedene Säuregemisch lange Zeit hindurch mit Wasserdämpfen behandelt werden musste, wobei eine Säure überging, die beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung auf dem Wasserbade als Oel hinterblieb, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte (Aethylthiophensäure; s. w. o.).

Die durch Ansäuern ihrer ammoniakalischen Lösung ausgefällte, nicht flüchtige Säure stellte ein weisses Pulver dar, welches genau die Eigenschaften der oben aus Aethylthiophensäure erhaltenen Di-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 538.

carbonsäure besass. Auch hier wurden mittelst des Ammonium- und des Silbersalzes der Dimethyl- und der Diäthylester dargestellt.

Der Dimethylester bildete derbe, glänzende Prismen, welche bei 146—147° schmolzen. Er war in Aether wie in Alkohol schwerer löslich als der Diäthylester.

Der Diäthylester wurde diesmal in zarten Blättchen erhalten, die bei 50—51° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht löslich waren.

Beide Ester stimmten in ihren Eigenschaften mit den von Messinger und Demuth dargestellten Dicarbonsäureestern überein.

Schwefelbestimmungen:

0.1392 g Dimethylester gaben 0.1592 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0219 g = 15.73 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CO_2 . CH_3)_2$
S	15.73	16.0 pCt.

0.0816 g Diäthylester gaben 0.0814 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0112 g = 13.70 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CO_2 . C_2H_5)_2$
S	13.70	14.04 pCt.

Es ist hier die auffallende Thatsache zu verzeichnen, dass bis jetzt stets dieselbe Thiophendicarbonsäure erhalten worden ist, auf welchem Wege auch immer ihre Darstellung versucht worden ist. Jäkel[1]) erhielt sie aus Thiophendisulfosäure, Messinger[2]) durch Oxydation des Thioxens, Demuth[3]) aus β-Thiotolen durch Acetyliren und Oxydiren des Acetomethylthiënons, und ich selbst einmal aus Jodäthylthiophen und ferner aus Acetoäthylthiënon.

Dieser Umstand giebt Veranlassung, die Versuche in gleicher Richtung fortzusetzen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 528.

[2]) Diese Berichte XVIII, 567 und 1639. Messinger giebt den Schmelzpunkt des Aethylesters etwas zu niedrig, zu 46° an; ich fand ihn bei 50—51°.

[3]) Diese Berichte XVIII, 3026.

589. R. Demuth: Ueber Methylacetothiënon.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Aufklärung der Constitution des Thiophens ist das Studium der Dicarbonsäuren desselben von Wichtigkeit. Jaekel ist, ausgehend von der Thiophendisulfosäure, mittelst der Merz'schen Synthese zu einer Dicarbonsäure gelangt, mit welcher sich diejenige identisch erwies, welche Messinger später als Oxydationsproduct des Theerthioxens erhielt. Diese Dicarbonsäure ist bis jetzt bei allen Versuchen, zwei Carboxylgruppen in das Thiophen einzuführen, erhalten worden. (Vergl. die Abhandlung von Schleicher in diesem Hefte.) In der Erwartung, zu einer neuen Dicarbonsäure zu gelangen, stellte ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer die folgende Untersuchung an:

Die isomeren Thiotolene führte ich durch Acetyliren in Methylacetothiënone über und versuchte aus diesen durch Oxydation zu Dicarbonsäuren zu gelangen.

Darstellung des Methylacetothiënons aus β-Thiotolen.

50 g 57procentiges Thiotolen aus Theer — im Wesentlichen aus der β-Verbindung bestehend — und etwas weniger als die zum Acetyliren des darin enthaltenen reinen Thiotolens nöthige Menge Acetylchlorid wurden auf zwei Gefässe vertheilt, in je 125 g Petroläther gelöst, und dann in kleinen Mengen Aluminiumchlorid so lange hinzugesetzt, als noch eine merkliche Reaction eintrat (je 15 g etwa). Der Petroläther wurde abgegossen, der Rückstand mit Wasser behandelt und das dickflüssige, dunkle Oel aus beiden Kolben soweit wie möglich mit Wasser in ein Becherglas gespült; der an den Gefässwänden fest haftende letzte Rest wurde mit Wasser ein wenig erwärmt und konnte so leicht zu der Hauptmenge hinzugegossen werden.

Das dunkle, angenehm obstartig riechende Oel wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen und abgehoben. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein schwach röthlich gefärbtes Oel, welches direct fractionirt wurde und den constanten Siedepunkt von 224° (corr.) zeigte.

Die Analyse bestätigte, dass ein Methylacetothiënon vorlag, von welchem

I.	0.2055 g	0.3435 g $BaSO_4$
II.	0.1765 g	0.2956 g $BaSO_4$

lieferten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_4H_2S\langle^{COCH_3}_{CH_3}$
S	22.96	23.06	22.86 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Methylacetothiënons als Keton stellte ich dessen Condensationsproducte mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dar.

Methylacetothiënon und Hydroxylamin.

0.7 g des Ketons wurden mit 0.9 g salzsaurem Hydroxylamin in concentrirter, alkoholischer Lösung, welche das zum Neutralisiren der freiwerdenden Salzsäure nöthige Natriumhydroxyd gelöst enthielt, zwei Tage am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die gesammte Menge wurde dann in Wasser gegossen, wobei sich eine krystallinische Masse ausschied. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich einen Körper, der den Schmelzpunkt 119^0 zeigte und in farblosen, kleinen Nädelchen krystallisirte.

Stickstoffbestimmung:

0.1850 g gaben bei 746 mm Druck und 25^0 Temperatur 15.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2CH_3SCCH_3$ (mit $\overset{\parallel}{N}.OH$)
N	9.16	9.03 pCt.

Methylacetothiënon und salzsaures Phenylhydrazin.

1.7 g des Ketons und 3.5 g frisch bereitetes salzsaures Phenylhydrazin wurden in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat gemischt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das beim Erkalten sich absetzende Oel fest wurde. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich einen Körper, der in kleinen, zu Warzen vereinigten gelben Nädelchen krystallisirte und bei 131^0 schmolz.

Nitroderivat des Methylacetothiënons.

0.2 g des Ketons wurden aus einem kleinen Tropftrichter zu gut gekühlter, rauchender Salpetersäure unter fleissigem Umrühren fliessen gelassen. In Wasser gegossen, schied sich ein bald fest werdendes Oel ab, welches in Aether gelöst und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, aus Alkohol in langen, farblosen, bei 125^0 glatt schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Stickstoffbestimmung:

0.0975 g gaben bei 15^0 und 755 mm Barometerstand 6.4 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)S\langle{}^{CH_3}_{CO-CH_3}$
N	7.59	7.55 pCt.

Oxydation des Ketons zu Thiophendicarbonsäure.

Nachdem so das Methylacetothiënon genügend charakterisirt worden, oxydirte ich 2 g desselben mit dem zur Abgabe des erforderlichen Sauerstoffs nöthigen Gemische von 10.5 g Kaliumpermanganat, gelöst in 527 g Wasser, und 2112 g Natriumhydroxyd, gelöst in 158 g Wasser, entsprechend einer 14 procentigen Natriumhydroxydlösung und einer 2 procentigen Kaliumpermanganatlösung. Die nach dem Ansäuern vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit viel Aether gut ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine in Alkalien lösliche weisse Masse.

Die so erhaltene Dicarbonsäure wurde ins Ammonsalz, das letztere ins Silbersalz übergeführt und hieraus mittelst Jodmethyls und Jodäthyls die Dimethyl- und Diäthylester dargestellt, wobei durch verdünnte Natronlauge die etwa nebenher entstehenden primären Ester entfernt wurden.

Die aus Aether umkrystallisirten Ester stimmten in ihren Eigenschaften mit denen der bekannten Dicarbonsäure überein. Es schmolz der Methylester bei 151°, der Aethylester bei 50°. Nach früheren Angaben schmelzen die beiden Ester bei 145° bezw. 45°. Diese Schmelzpunkte habe auch ich anfänglich beobachtet, doch stiegen sie nach öfterem Umkrystallisiren auf die angegebene Höhe. Die Eigenschaften der Säure zeigten sich identisch mit denen der bis jetzt einzig bekannten Dicarbonsäure.

Das γ-Methylthiophen[1]) verhält sich bei der Acetylirung ganz wie die β-Verbindung und liefert ein wohl charakterisirtes Keton vom (corrigirten) Siedepunkt 216° C., mit dessen Untersuchung ich beschäftigt bin. Durch Oxydation desselben hoffe ich endlich zu der viel gesuchten neuen Dicarbonsäure des Thiophens zu gelangen. Bislang erhielt ich bei der Oxydation desselben eine Monocarbonsäure von der Formel

$$C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$$

welche bei 143° C. schmilzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Unter γ-Methylthiophen verstehe ich das Thiotolen, welches neben der β-Verbindung in kleiner Menge im Theer vorkommt und welches zuerst von Volhard und Erdmann aus Brenzweinsäure erhalten worden ist.

590. J. Rosenberg: Ueber Abkömmlinge und Umsetzungen der gebromten Thiophene.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Stellung der drei Bromatome, in dem aus Dibromthiophen dargestellten Tribromthiophen nachzuweisen, sollte dies wie ich bereits mittheilte [1]), in eine Tribrommonosulfosäure übergeführt werden. Der Versuch ergab, wie die Analyse zeigte, ein Sulfosäureanhydrid. Diesem Ergebnisse entspricht auch der chemische Charakter der neuen Substanz. In Wasser sehr schwer löslich, wird sie auch nur langsam von Aetzalkalien angegriffen und in ein entsprechendes Salz zerlegt.

Zur Charakterisirung dieser Sulfosäure stellte ich nun noch das Tribromsulfochlorid und Tribromsulfamid dar.

Tribromthiophensulfochlorid.

Der Anwendung der gewöhnlichen Methode zur Darstellung der Sulfochloride, Zerreiben des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid, legten sich Schwierigkeiten in den Weg. Wie erwähnt, ist das Tribromsulfosäureanhydrid bloss in einem grossen Ueberschusse von Natron, und nach länger anhaltendem Kochen löslich; und eben dieser Ueberschuss von Natron wirkte sehr hemmend auf die Darstellung des Sulfochlorids und verringerte sehr die Ausbeute. Ich bediente mich einer Methode, die sich einerseits durch ihre Bequemlichkeit, andererseits durch die guten Ausbeuten, die sie ergiebt, sehr empfiehlt.

Die gewogene Substanz wird mit der nöthigen Menge Phosphorpentachlorid, 1.25 Molekül, in einem Reagensrohre nebst aufsteigendem Kühler, mit Phosphoroxychlorid übergegossen und dann zum Kochen gebracht. Nach kurzer Zeit schon erhält man eine klare Lösung, und wenn dann das Kochen noch eine Stunde fortgesetzt wird, so fällt beim Erkalten der Lösung dass schön krystallisirte Sulfochlorid aus. Die Ausscheidung erfolgt manchmal nicht, tritt aber bei der leisesten Berührung, beim Umschütteln etc. sofort, gleich einem Krystallregen, ein. Es ist nun bloss nöthig die Krystallmasse gut abzusaugen und mit etwas Wasser auszuwaschen, um sie in ganz reinem Zustande zu erhalten. Zur weiteren Reinigung löste ich die Krystalle in kochendem Aether, und erhielt auf diesem Wege sehr schöne, gelblich weisse, harte Krystallnadeln.

Der Analyse unterworfen, ergaben 0.4731 g Substanz mit 0.3 g chemischem reinem Natron in einer Röhre 4 Stunden auf 100^0 C. erhitzt beim Fällen mit Silbernitrat 0.1620 g AgCl.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1774.

Ber. für C_4Br_3S---SO_2Cl	Gefunden
Cl 8.45	7.99 pCt.

Das Tribromsulfochlorid ist in Wasser und Alkalien beim Kochen löslich, und geht in die freie Sulfosäure resp. in das entsprechende Salz über. In Aether ist es nur schwierig löslich. Es zeigt den charakteristischen Geruch der Sulfochloride nur ganz schwach. Sein Schmelzpunkt liegt bei 126° C. Durch Zerreiben mit kohlensaurem Ammon, führte ich es in das

Tribromthiophensulfamid

über. 1 g der Substanz wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammonium in einer Porzellanschale fein zerrieben, und dann auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis alles überschüssige Ammon entfernt war. Die Reactionsmasse, in Wasser durch anhaltendes Kochen gelöst, ergab beim Erkalten ein pulverförmiges Amid. Krystallinisch ist es aus sehr vielem heissen Wasser, unter Zuhilfenahme von Thierkohle, zu erhalten. Es giebt dann ganz weisse, schöne Nadeln.

Der Analyse unterworfen, ergaben:

0.247 g der Substanz 0.2851 g $BaSO_4$.

Ber. für C_4Br_3S---SO_2NH_2	Gefunden
S 16	15.83 pCt.

Zur Charakterisirung des Tribromthiophens stellte ich noch dessen Nitroderivat dar. Auch bei dieser Gelegenheit erwiess sich ein Unterschied, je nachdem das Tribromthiophen in geschmolzenem oder festem Zustande der Reaction unterworfen wird. In meiner ersten Mittheilung[1]) erwähnte ich bereits, dass wenn geschmolzenes Tribromthiophen der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen wird, Bromatome aus dem Molekül eliminirt werden. In noch deutlicherer Weise liess sich dies beim Nitriren in unten angegebener Art erkennen. Wird das Tribromthiophen in geschmolzenem Zustande behandelt, so wird Brom aus dem Molekül geworfen und man kommt zu einem Dinitrodibromthiophen, und zwar zu der von Kreis[2]) schon dargestellten Modification.

Tribrommononitrothiophen.

1 g Tribromthiophen wird in 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure suspendirt und concentrirte rauchende Salpetersäure zutropfen gelassen. Die Reaction tritt nur langsam ein, Erwärmung erfolgte

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1775.

[2]) Diese Berichte XVII.

erst, wenn ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure (6 ccm) beim Gemisch war; alsdann schmolz das Tribromthiophen und auf Zufluss von noch weniger Salpetersäure schied sich ein fester (in manchen Fällen ein sehr zäher, nur schwer beweglicher, halbfester) Körper ab. Nun wurde das Reactionsgemisch in Wasser gebracht, filtrirt, gut ausgewaschen, und der feste Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Es krystallisirte nun ein röthlich gelber Körper in filzigen Nadeln aus, der in Aether leicht, in Alkohol schwierig löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 106° C.

Die Analyse ergab ein Mononitrotribromthiophen 0.536 g Substanz ergaben bei 755 mm Druck 18° C. 15.6 ccm N.

	Ber. für $C_4Br_3SNO_2$	Gefunden
N	3.82	4.26 pCt.

Dinitrodibromthiophen.

1 g geschmolzenes Tribromthiophen in 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure suspendirt in analoger Weise behandelt, ergab eine viel heftiger verlaufende Reaction, und nach Zufluss von 10—16 ccm rauchender Salpetersäure erstarrte das früher ölartige Bromthiophen. In Wasser gebracht, und ganz analog wie beim Mononitroderivat behandelt, erhielt ich einen in festen, harten, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der gereinigt und getrocknet denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das von Kreis aus Dibromthiophen dargestellte Dibromdinitrothiophen. Auch das Aussehen in allen Eigenschaften stimmt ganz überein. Es wird also ein Bromatom durch die Nitrogruppe verdrängt, und C_4HBr_3S geht über in $C_4Br_2(NO_2)_2S$.

Neben meinen Versuchen über das Tribromthiophen führte ich noch die folgenden über das Dibromthiophen aus, die, obwohl sie ein negatives Resultat ergab, doch der Mittheilung werth erscheinen.

Bekanntlich kamen Jaekel, Messinger, Bonz, Schleicher und Demuth auf ganz verschiedenen Wegen immer zu ein und derselben Dicarbonsäure des Thiophens. Für das Studium der Constitution des Thiophens wäre es aber sehr wichtig, zu isomeren Dicarbonsäuren zu gelangen.

Nun giebt das Dibromthiophen, mit rauchender Schwefelsäure behandelt und dann entbromt, eine mit der aus Thiophen direct dargestellten isomere Disulfosäure[1]). Hr. Prof. V. Meyer übertrug mir[2]) den Versuch, aus dieser Disulfosäure, mittelst der Merz'schen Methode

[1]) Diese Berichte XVIII, 555.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1771.

eine Dicarbonsäure zu erhalten, die mit der bekannten nicht identisch sein konnte, da diese aus der isomeren Disulfosäure von Jaekel erhalten wurde. Die Untersuchung nahm folgenden Verlauf:

Aus dem von den Farbwerken zu Höchst gelieferten rohen Dibromthiophen wurde das reine Dibromthiophen dargestellt,[1]) und dies nach der Angabe von J. Langer[2]) in das Dibromthiophendisulfosäureanhydrid übergeführt. Ich fand, dass 5 Vol. geschmolzener Pyroschwefelsäure bessere Ausbeute ergaben, als 4 Vol., wie es Langer angab. In dem vom Anhydrid abgegossenen Wasser befanden sich grössere Mengen einer Monosulfosäure, die in schon öfter angegebener, bekannter Art in das Dibrommonosulfochlorid übergeführt wurde. Dies stellte einen festen krystallinischen Körper dar vom Schmelzpunkt 32—33°. J. Langer erhielt denselben nur im öligen Zustande. In das Amid übergeführt, gab es denselben Körper, den J. Langer aus dem Oel erhielt und beschrieb.[3])

Das Dibromthiophendisulfosäureanhydrid wurde nun in die Säure verwandelt, und zwar mittelst der oben angegebenen Methode: Kochen mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung. Abgewogene Mengen des Anhydrids wurden mit 1.25 Molekül Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung 1—2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das sehr schön krystallisirte Dibromthiophendisulfochlorid aus. Abgesaugt, gewaschen und getrocknet, schmolz es bei 219—220°, ohne vorherige Bräunung, während es früher als bei 217° unter Bräunung schmelzend beschrieben, offenbar also weniger rein erhalten war.

Das Chlorid wurde durch kurzes Kochen mit der theoretischen Menge Kali in das dibromthiophendisulfosaure Kalium $C_4Br_2S<\begin{smallmatrix}SO_3K\\SO_3K\end{smallmatrix}$ verwandelt, und dessen wässerige neutrale Lösung mit 5 procentigem Natriumamalgam ganz in der von J. Langer angegebenen Art entbromt. Nachdem alles Brom entfernt war, wurde die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit neutralisirt, zur Trockne gebracht, und mittelst Zerreiben mit Phosphorpentachlorid in das Thiophendisulfochlorid $C_4H_2S<\begin{smallmatrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{smallmatrix}$ übergeführt, das, in Wasser gegossen, sofort erstarrt. In Aether aufgenommen, krystallisirte es aus demselben in sehr schönen Tafeln, die ganz scharf bei 149° schmolzen. Die durch Kochen mit Wasser aus dem Chlorid erhaltene Thiophendisulfosäure $C_4H_2S<\begin{smallmatrix}SO_3H\\SO_3H\end{smallmatrix}$ wurde durch Behandeln mit feuchtem

[1]) Diese Berichte XVIII, 1489.

[2]) Diese Berichte XVII, 1569.

[3]) Diese Berichte XVII, 1566.

Silberoxyd von der Salzsäure befreit und, nachdem von Silberchlorid filtrirt war, mittels Soda ins Natronsalz verwandelt. Das auf diesem Wege erhaltene thiophendisulfosaure Natron $C_4H_2S<\begin{smallmatrix}SO_3Na\\SO_3Na\end{smallmatrix}$ wurde nun in ganz kleinen Portionen mit aller möglicher Vorsicht mit getrocknetem Cyankalium destillirt. Allein selbst grössere Mengen ergaben blos winzige Spuren von Oeltropfen, die den Nitrilen ähnlich rochen, an eine Verseifung zur Dicarbonsäure war nicht zu denken.

Ebenso wenig führte zum erwünschten Resultat Schmelzen des Salzes mit ameisensaurem Natrium.

Die Arbeit ergab also als positives Resultat nur, dass die aus Dibromthiophen dargestellte Disulfosäure sich gegen Cyankalium ganz verschieden verhält, wie die aus Thiophen direct dargestellte, da diese durch Cyankalium leicht in eine Dicarbonsäure übergeführt wird. Ein ferneres Ergebniss dieser Untersuchung ist, dass die Körper $C_4HBr_2S-SO_2Cl$, $C_4Br_2S<\begin{smallmatrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{smallmatrix}$, $C_4H_2S<\begin{smallmatrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{smallmatrix}$ in völlig reinem Zustande und in grösserer Menge erhalten worden sind.

Bisher ist also nur eine Thiophendicarbonsäure bekannt, und zwar ist dieselbe nun schon auf 5 verschiedenen Wegen erhalten worden. (Vergl. die Abhdlg. von Schleicher in diesem Hefte der Ber.) Der von mir eingeschlagene Weg, welcher, wenn überhaupt zum Ziele führend, eine andere Dicarbonsäure hätte liefern müssen, gab ein ganz negatives Resultat.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

591. Victor Meyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die jetzt viel benutzten Schutztrichter für Wasserbäder und Schalen, welche von Treadwell und mir construirt und in diesen Berichten beschrieben sind, werden vielfach — so z. B. in der soeben erschienenen dritten Auflage von Classen's »quantitativer Analyse« — als von mir allein herrührend angeführt. Da Hrn. Prof. Treadwell damit Unrecht geschieht, so gestatte ich mir, auf die Originalpublication, Berichte XVI, 3000, hinzuweisen, in welcher unsere beiden Namen genannt sind.

Göttingen, im November 1885.

592. K. E. Schulze: Ueber die zwischen 170°—210° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröles, 1, 2, 4, 5 Durol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der von O. Jacobsen aufgestellten Hypothese über die Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers ist das Vorhandensein von Tetramethylderivaten des Benzols in demselben völlig ausgeschlossen. Die erwähnte Hypothese, so einfach sie ist, oder gerade weil sie es ist, erschien mir jedoch vom ersten Augenblick meiner Beschäftigung mit der Untersuchung von Theerölen an mangelhaft und äusserte ich mich bereits in diesem Sinne in meiner Abhandlung über die hochsiedenden Phenole (Ann. Chem. Pharm. 227, 151 ff.). Damals schon begann ich, in der Hoffnung, Tetramethylderivate des Benzols aufzufinden, eine Untersuchung der zwischen 170—210° siedenden Antheile des Steinkohlentheers und isolirte auch Kohlenwasserstoffe, deren hohes specifisches Gewicht sie mir verschieden von Hydronaphtalinen erscheinen liessen. Die Arbeit blieb jedoch liegen, und hatte ich erst in den letzten Tagen wieder Gelegenheit, von neuem die Untersuchung aufzunehmen.

Als Ausgangsmaterial diente mir eine im Grossbetriebe gewonnene, von Basen und Phenolen befreite Fraction, die zu 90 pCt. zwischen 180—200° überging; der Rückstand erstarrte durch Ausscheidung von Naphtalin.

Entgegen den Beobachtungen Fittig's (diese Berichte VIII, 22) möchte ich hervorheben, dass diese Fraction durchaus nicht eine untergeordnete Rolle spielt, sie mag bei einem Durchschnittstheer immerhin der Benzolmenge gleich sein. Als am meisten aussichtsvoll für die Untersuchung dieses jedenfalls noch wüsten Gemisches von Kohlenwasserstoffen, Schwefel, Stickstoff etc. haltenden Verbindungen erschien mir die fractionirte Behandlung desselben mit Schwefelsäure und Spaltung der gewonnenen Sulfosäuren durch Wasserdampf[1]).

In Arbeit genommen wurden 1500 cbcm des Oels und dieses der Reihe nach wie folgt behandelt:

Zunächst wurde verdünnte Schwefelsäure angewandt und zwar 400 cbcm (enthaltend 66 Volumprocent Schwefelsäure); nach kräftigem Schütteln, das stets 10 Minuten lang fortgesetzt wurde, und etwa ¼stündigem Absitzenlassen wurde die Säure abgezogen und mit Wasserdampf behandelt; gewonnen: 3 cbcm Oel (a).

Angewandt 300 cbcm einer 75 Volumprocent haltenden Säure, gewonnen 4 cbcm (b).

[1]) Journal of the chim. soc. 45, 148; diese Berichte XVII, 497.

Angewandt 250 cbcm einer 90 Volumprocent haltenden Säure, gewonnen 4 cbcm (c).

Angewandt 250 cbcm einer 95 Volumprocent haltenden Säure, gewonnen 3 cbcm (d).

Bei der Behandlung mit 90 bez. 95 procentiger Säure hatten sich grosse Mengen harziger Materie gebildet, die für sich der Einwirkung von Wasserdampf unterworfen wurde. Erhalten 28 cbcm Oel (e).

Angewandt	250	cbcm	Schwefelsäure,	erhalten	38	cbcm Oel	(f).
»	250	»	»	»	48	» »	(g).
»	250	»	»	»	50	» »	(h).
»	250	»	»	»	53	» »	(i).
»	250	»	»	»	62	» »	(k).
»	250	»	»	»	65	» »	(l).

Angewandt 150 cbcm rauchender Schwefelsäure von 5 pCt. SO_3-gehalt. Oel: 32 cbcm (m).

Angewandt 100 cbcm rauchender Schwefelsäure von 10 pCt. SO_3-gehalt. Oel: 27 cbcm (n).

Angewandt 50 cbcm rauchender Schwefelsäure von 50 pCt. SO_3-gehalt. Oel: 13 cbcm (o).

Angewandt 20 cbcm rauchender Schwefelsäure von 50 pCt. SO_3-gehalt. Oel: 2 cbcm (p).

Nicht durch Dampf abscheidbar: 870 cbm.

Rückstand: Paraffine.

Die Eigenschaften der einzelnen Fractionen waren kurz folgende: a, b, c und d erinnern in ihrem Geruch an den des Thioxens, das Verhalten gegen Phenanthrenchinon und Schwefelsäure lässt in ihnen das Vorhandensein von Trimethylthiophen vermuthen (rother Aetherauszug). Die Fractionen e bis f hatten einen an Benzonitril wie an Petrol erinnernden Geruch und zeigten geringe Abscheidung von Naphtalin, g bis l wurden vereinigt und durch Abkühlen auf -15^0, wie durch Abdestilliren bis 200^0 möglichst vom Naphtalin befreit. Bei der Destillation gingen über von 177—180^0: 11 pCt., 185^0: 61 pCt., 190^0: 67 pCt., 195^0: 82 pCt., 200^0: 90 pCt. Das specifische Gewicht war 0.902 bei 15^0.

Die Fractionen m und n zeigten keine Abscheidung von Naphtalin mehr, o dagegen schied sofort Blättchen aus, die sich durch Abkühlen noch vermehrten. Durch Absaugen vor der Luftpumpe und scharfes Pressen zwischen Filtrirpapier wurden sie von der Mutterlauge befreit, durch Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustand völliger Reinheit erhalten.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate: 0.295 g Substanz gaben 0.270 g Wasser und 0.966 g Kohlensäure = 0.03 g Wasserstoff

und 0.2635 g Kohlenstoff. Daraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{14}$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	89.32 pCt.
H	10.44	10.17 »

Die Eigenschaften des neuen Kohlenwasserstoffs sind kurz folgende: rein weisse Blättchen von äusserst schwacher Fluorescenz, im Vergleich mit Naphtalin wenig sublimationsfähig. Geruch mild, schwach an den des Pseudocumols erinnernd, Schmelzp. 80—81°, Siedep. 196° (Zincke'scher Thermometer in Dampf unter gleichen Umständen für Naphtalin 216° zeigend). Diese Eigenschaften lassen den Körper identisch erscheinen mit dem aus Xylol und Pseudocumol nach der Fittig'schen Synthese gewonnenen symmetrischen Durol.

Die hier gegebene Gewinnungsmethode des Durols dürfte für die Darstellung des Körpers im Kleinen mit Vortheil anzuwenden sein; selbstverständlich wird man die Vorreinigung des Oels durch Anwendung grösserer Mengen von vornherein unverdünnter Säure abkürzen.

Das neben den Krystallen gewonnene Oel der Fraction o, wie die Fractionen m und n, wie die flüssigen Antheile der Fractionen f bis l dürften noch die anderen Modificationen des Tetramethylbenzols enthalten, auch erscheint mir nach den vorliegenden Erfahrungen die Möglichkeit des Vorhandenseins von benachbartem Trimethylbenzol keineswegs ausgeschlossen. Die Prüfung dieser Fragen soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

Mannheim, den 17. November 1885.
Laboratorium der Chemischen Fabrik »Lindenhof«, C. Weyl & Co.

---

593. K. E. Schulze: Ueber ein neues Reductionsproduct des Anthrachinons, Anthrapinakon.

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der Darstellung von chemisch reinem Anthracen nach der von Perger gegebenen Vorschrift — Reduction des Anthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak zu Dihydroanthranol und Spaltung des letzteren in Wasser und Anthracen — liess die geringe Ausbeute, 40 pCt der Theorie, mich auf die anderen bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen fahnden.

Es wurde genau nach der gegebenen Vorschrift gearbeitet und dieser gemäss der Zinkstaub wiederholt mit Petroläther extrahirt. Trotzdem dieser schliesslich nur noch Spuren organischer Substanzen

aufnahm, erwies sich der zurückbleibende Zinkstaub doch noch reich daran. Er wurde daher wiederholt mit Xylol ausgekocht. Aus diesem schieden sich beim Erkalten lange, weisse Nadeln ab, die in ihrem Aeusseren dem Dihydroanthranol ähneln, sich von diesem aber sofort durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheiden.

Die durch mehrfaches Auskochen des Zinkstaubs mit Xylol erhaltenen Krystallmengen kocht man zur weiteren Reinigung zweckmässig mit Alkohol aus und krystallisirt aus siedendem Benzol, Toluol oder Xylol um.

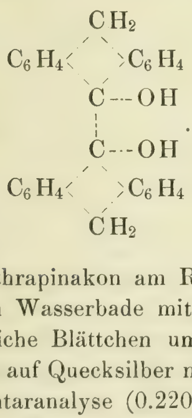
Man erhält so feine, weisse Nadeln, die nach dem Trocknen stark elektrisch sind. Erhitzt man sie im Capillarrohr, so beginnen sie bei 170^0 sich gelb zu färben und zusammenzusintern, bei 182^0 beobachtete ich völliges Schmelzen. In der geschmolzenen Masse tritt Gasentwickelung ein (Wasserdampf). Erhitzt man noch einige Zeit auf 190^0, lässt erkalten und bestimmt von neuem den Schmelzpunkt, so findet man circa 126^0.

Die Elementaranalysen des Körpers gaben folgende Resultate:

0.4545 g	Substanz	gaben	0.2295 g	Wasser	und	1.427 g	Kohlensäure.
0.3400 »	»	»	0.1705 »	»	»	1.080 »	»
0.1930 »	»	»	0.1070 »	»	»	0.6085 »	»

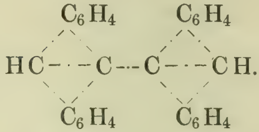
	Gefunden I.	II.	III.	Mittel	Berechnet für $(C_{14}H_{11}O)_2$
C	85.79	86.61	86.86	86.42	86.15 pCt.
H	5.62	5.56	6.23	5.80	5.64 »

In dieser Verbindung lag demnach das Pinakon des Anthracens vor von vermuthlich folgender Constitution:



Erhitzt man das Anthrapinakon am Rückflusskühler oder besser im geschlossenen Rohr im Wasserbade mit Acetylchlorid, so wandeln sich die Nadeln in gelbliche Blättchen um, die einen Schmelzpunkt von 300^0 zeigen (bestimmt auf Quecksilber mit Zincke'schem Thermometer). Durch die Elementaranalyse (0.2205 g Substanz gaben 0.766 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser) wurde dieser neue Körper als Dianthranyl gekennzeichnet.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9)_2$
C	94.78	94.91 pCt.
H	5.39	5.09 »

$C_{28}H_{22}O_2 - 2H_2O = C_{28}H_{18} =$ 

Bei dieser Gelegenheit möchte ich den Vorschlag machen, den Complex $C_{14}H_9$ Anthranyl zu nennen falls am mittleren Benzolkern ein Wasserstoffatom ersetzt wird, Anthracenyl falls die Ersetzung in einem der äusseren Kerne erfolgt.

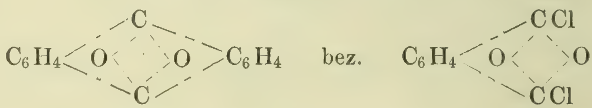
Mannheim, den 17. November 1885.
Laboratorium der Chemischen Fabrik »Lindenhof«, C. Weyl & Co.

594. K. E. Schulze: Ueber ein neues Oxydationsproduct des Anthracens, β-Oxanthranol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Betrachtungen über die Constitution des Anthrachinons und Phtalylchlorids, die mir für diese Körper die Formeln



wahrscheinlich machten, liessen es mir wünschenswerth erscheinen, den Verlauf der Oxydation des Anthracens zum Chinon eingehender zu untersuchen. Nach einer Reihe von Oxydationsversuchen mit den verschiedensten Sauerstoff abgebenden Substanzen fand ich endlich im Bleisuperoxyd eine solche, die gestattete, die Oxydation des Anthracens vor der Bildung von Anthrachinon zu unterbrechen. Man verfährt zweckmässig auf folgende Weise:

2 g chemisch reines Anthracen werden mit 50 ccm Eisessig in einem mit Kühlrohr verbundenen circa 75 ccm fassenden Fractionskolben bis zur völligen Lösung erhitzt. Darauf entfernt man die Flamme und giebt in kurzen Pausen 5.6 g Bleisuperoxyd zur Lösung, verschliesst den Kolben sofort und destillirt circa 35—40 ccm der

Essigsäure ab. Für die Weiterverarbeitung des Products muss man nun seiner ausserordentlichen Oxydationsfähigkeit wegen besondere Maassregeln treffen. Es müssen zur Hand sein circa 300 ccm ausgekochtes Wasser, circa 70 ccm einer 3 procent. ausgekochten Natronlauge, eine Saugflasche von circa 200 ccm Inhalt mit Trichter und Asbestfilter, gefüllt mit so viel Salzsäure vom spec. Gew. 1.12, wie zur Sättigung obiger 70 ccm Natronlauge vollauf hinreicht, eine Saugflasche von gleicher Grösse mit Trichter und Asbestfilter. Man verfährt nun ohne Aufenthalt folgendermaassen: Den Kolben mit der noch siedenden essigsauren Lösung des Oxydationsproductes entfernt man aus dem Kühlrohr und taucht sein Abzugsrohr sofort in das ausgekochte Wasser. Dadurch füllt er sich momentan damit an, das essigsaure Blei geht in Lösung und das Anthracenderivat ballt sich zusammen und scheidet sich am Boden ab. Nach etwa einer Minute decantirt man vorsichtig und füllt den Kolben schnell von neuem, decantirt nochmals und füllt den Kolben nun mit der erwähnten Menge noch heisser Natronlauge, verschliesst ihn sofort, befestigt ihn wieder im Kühlrohr und erhitzt während einiger Minuten zum gelinden Sieden. Man erhält eine tief dunkelrothe Lösung, die man vor der Luftpumpe schnell in die Salzsäure hineinfiltrirt. Auf dem Filter bleiben in Lauge unlösliche Bestandtheile zurück, die z. Th. wenigstens aus Anthrachinon bestehen, aber noch näher untersucht werden sollen; in der Salzsäure scheidet sich dagegen das neue Oxydationsproduct in Form grüngelber Flocken ab. Dieselben werden auf dem zweiten bereit gehaltenen Asbestfilter vor der Pumpe von der Salzsäure bezw. dem Chlornatrium befreit und durch 1—2 maliges Nachwaschen mit ausgekochtem Wasser weiter gereinigt. Nach scharfem und schnellem Abpressen der Substanz zwischen Filtrirpapier erhält man sie in hinreichend trocknem Zustand, um sie den verschiedensten weiteren Umwandlungen unterwerfen zu können. In ihren Eigenschaften ähnelt sie ausserordentlich dem Oxanthranol, so dass man leicht geneigt sein könnte, sie bei oberflächlicher Betrachtung für identisch damit zu halten.

Ich stelle hier die Eigenschaften der neuen Verbindung denen des Oxanthranols gegenüber:

Neue Verbindung:	Oxanthranol:
Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.	Ebenso.
Lösung zeigt tief gelbgrüne Fluorescenz.	Ebenso.
Farbe der Verbindung grünlich gelb.	Etwas satter grün.
Alkalische Lösung tief roth gefärbt, wird beim Schütteln mit Luft entfärbt unter Ausscheidung von Anthrachinon.	Ebenso.
Ammoniakalische Silberlösung: Fällung von Ag.	Ebenso.

Den ersten charakteristischen Unterschied zwischen beiden Substanzen fand ich in ihrem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung, die durch Schütteln eines Tropfens Kupfersulfatlösung mit einem grossen Ueberschuss, circa 2 ccm, einer Natronlauge von 1.3 spec. Gew. erhalten war. Die neue Verbindung schied aus diesem Reagens sofort Kupferoxydul ab — es trat Schwarzfärbung ein, während Oxanthranol einfach entfärbend wirkte, vermuthlich durch Bildung eines in Lauge unlöslichen Kupfersalzes.

Da das neue Oxydationsproduct des Anthracens sich an der Luft so ausserordentlich unbeständig erwies, war an eine Verbrennung desselben von vornherein nicht zu denken und versuchte ich daher die Darstellung von beständigen Derivaten.

β-Oxanthranoläthyläther.

Dieser Körper wurde erhalten durch Eintragen des abgepressten Anthracenoxydationsproductes in eine überschüssige Lösung von Kali und Aethyljodid in Alkohol und Kochen der Lösung am Rückflusskühler bis zur Entfärbung — etwa 1 Stunde. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, das gebildete Jodkalium durch Waschen mit Wasser entfernt und der Rückstand mit Petroläther-Benzol extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich derbe, bernsteingelbe, durchsichtige, anscheinend rhombische Krystalle aus, die bei der Elementaranalyse folgende Zahlen gaben: 0.145 g Substand gaben 0.4325 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser = 0.118 g Kohlenstoff und 0.0093 g Wasserstoff oder 81.38 pCt. Kohlenstoff, 6.41 pCt. Wasserstoff. Daraus berechnet sich aber die Formel $C_{18}H_{18}O_2$, die 81.20 pCt. Kohlenstoff und 6.76 pCt. Wasserstoff verlangt.

Dem Ausgangskörper kommt demnach die Formel $C_{14}H_{10}O_2$ zu, die zergliedert nur folgendermaassen aufgefasst werden kann:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C\,.\,OH\\ \vdots\\ C\,.\,OH\end{array}\right\rangle C_6H_4.$$

Ich nenne diese Verbindung β-Oxanthranol zum Unterschied von dem durch Reduction des Anthrachinons gewonnenen gewöhnlichen oder fortan α-Oxanthranol. Der

β-Oxanthranolmethyläther

wurde in gleicher Weise erhalten wie der Aethyläther. Er bildet schwefelgelbe, durchsichtige, quadratische Tafeln, die dem Anschein nach dem regulären System angehören; Schmp. 196°. Der

β-Oxanthranolbenzyläther

bildet glasglänzende, derbe Krystalle; die kleineren sind farblos, die grösseren erscheinen milchig getrübt, ihr Schmelzpunkt wurde bei 220° beobachtet.

Auf diese erwähnten Verbindungen gedenke ich in meiner nächsten Abhandlung nochmals zurückzukommen, ausserdem behalte ich mir vor: die Reduction derselben mit Jodwasserstoffsäure und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wie von Säurechloriden auf das freie β-Oxanthranol.

Mannheim, den 17. November 1885.
Laboratorium der Chemischen Fabrik »Lindenhof«, C. Weyl & Co.

---

595. P. Latschinoff: Ueber eine der Cholsäure analoge neue Säure.

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Reihe der in jüngster Zeit publicirten Arbeiten mag es wohl kaum eine solche geben, welche zu so vielen Irrthümern und Widersprüchen geführt hat, als die Untersuchung der Oxydationsproducte der Cholsäure. — Ein Forscher nach dem anderen erhielt neue, mit den früher erworbenen nicht in Einklang zu bringende Resultate.

Die Ursachen dieser Nichtübereinstimmung müssen zurückgeführt werden auf: erstens die undankbaren Eigenschaften der eigentlichen Oxydationsproducte; zweitens auf die Verschiedenartigkeit der Bedingungen, unter welchen die verschiedenen Forscher gearbeitet haben, und drittens auf die grössere oder geringere Reinheit des Materials, nämlich der Cholsäure. — Letzterer Umstand verdient dabei die meiste Beachtung.

Dank der Autorität Strecker's ist es Niemandem weiter eingefallen, in der Ochsengalle selbst, oder wenigstens in dem in Alkohol löslichen und durch Aether fällbaren Theil derselben, ausser der Glyco- und Taurocholsäure noch andere Säuren aufzusuchen, da Strecker selbst kategorisch behauptet hatte, dass ausser jenen Bestandtheilen in der Galle nichts weiter enthalten sei; ein jeder Chemiker sah es für genügend an, die vorläufig mit Alkohol und Aether behandelte Galle zu verseifen, um reine Cholsäure zu gewinnen, um so mehr als die Eigenschaften der Cholsäure wenig zu einem ähnlichen Aufwand an Zeit und Arbeit ermuntern. — Wie wir weiter unten sehen werden, finden viele Irrthümer ihre Erklärung in diesem Umstande.

Trotz der eben angeführten Behauptung Strecker's berechtigten mancherlei Merkmale zur Vermuthung, es könnte in der verseiften

Galle ausser der Cholsäure noch eine, vielleicht auch mehrere Säuren vorhanden sein.

Und in der That, wie sonderbar es auch erscheinen mag, dass verschiedene Forscher in der Untersuchung eines und desselben Processes begriffen, zu ganz verschiedenen Resultaten kamen, so lässt dennoch dieser Umstand eine Erklärung zu und steht in der Wissenschaft nicht vereinzelt da. — Aber ganz unverständlich erscheint es, wenn ein und dieselbe Person unter scheinbar ganz gleichen Arbeitsbedingungen vollkommen widersprechende Resultate erhält, wie es mir fortwährend bei der Untersuchung der Oxydationsproducte der Cholsäure vorgekommen ist! — So schwankten z. B. die Ausbeuten an Cholansäure zwischen folgenden Zahlen: 50 pCt., 40 pCt., 20 pCt., 15 pCt., 7 pCt. und 0 pCt. — und zwar, wie es damals erschien, ohne allen Grund. — Freilich vergrösserte sich proportional der Verminderung der Ausbeute an Cholansäure die Menge der anderen Oxydationsproducte, z. B. der Biliansäure; doch erklärte dies nichts, weil jene Säure gar kein weiteres Oxydationsproduct der Cholansäure bildet, sondern, wie man sich leicht durch directe Versuche überzeugen kann, unabhängig von derselben entsteht. Unwillkührlich befestigte sich so die Meinung von der Nichthomogenität des ursprünglichen Materials, d. h. der Cholsäure.

In den Arbeiten Anderer fand ich keine Erklärung meiner Zweifel. — Am merkwürdigsten erschien mir, dass Cleve[1]), der, wie es scheint, mit möglichst reiner Cholsäure gearbeitet hat, aus derselben sowohl bei Einwirkung von Chamäleon, als auch Chromsäuremischung ausserordentlich wenig Cholansäure erhielt, bei der Oxydation aber mit Salpetersäure aus einem ganzen Kilogramm Cholsäure nur einige Centigramme — quelque centièmes — Choloïdansäure, was ungefähr ebensoviel oder etwas mehr an Cholansäure entsprochen hätte, da jene aus dieser entsteht. — Es fragt sich nun, wohin verschwindet sie?

Zur Oxydation verwandte ich gewöhnlich das Baryumsalz der Cholsäure in Krystallen, wie sie beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung des Salzes oder durch Fällen derselben mit Wasser erhalten wird. — Bei Gelegenheit einer solchen Darstellung des Baryumsalzes in grösseren Mengen fiel es mir auf, dass ich ein Gemenge zweier Salze unter Händen habe; das eine Salz schien schwieriger löslich und desshalb leichter durch Wasser fällbar als das andere, wenngleich der Baryumbestimmung, als auch dem äusseren Ansehen nach, zwischen beiden kein merklicher Unterschied zu finden war. Dieser aber zeigte sich hauptsächlich beim Auswaschen der Salze mit Wasser auf dem Filter: das schwerlösliche veränderte dabei sein Volumen kaum merk-

[1]) Bullet. Soc. chim. 35, 373 und 429 und 38, 131.

lich, während das leichter lösliche zusehends an Menge schwand. Um diese Zeit kam mir zufällig eine Notiz von Thudichum[1]) zur Hand, über die Existenz dreier isomerer Cholsäuren. Ich habe diese Arbeit nicht im Original lesen können, nichtsdestoweniger diente mir diese Notiz zur Bestätigung meiner Vermuthungen, welche schliesslich zur Ueberzeugung wurden, als mir die Darstellung des Aethers der Säure aus dem schwerlöslichen Baryumsalz gelang. Den Schmelzpunkt des krystallisirten Aethers fand ich bei 71° liegend, während der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Cholsäureäthers nach Tappeiner[2]) 147—152° sein soll.

Es handelte sich nun um die Gewinnung der neuen Säure in reinem Zustande. Durch Absonderung der schwerlöslichen Antheile gelang es mir endlich, ein Baryumsalz zu erhalten, dessen heisse, alkoholische Lösung nach dem Erkalten beinahe vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte, was ich mit dem gewöhnlichen cholsauren Baryum niemals Gelegenheit hatte zu beobachten. Die Krystalle bilden schneeweisse, aus dünnen, radial gestellten Nadeln bestehende, stets sphärische Aggregate, selbst auch bei beträchtlicherer Ausbildung der Krystallnadeln. Dabei tritt die Krystallisation nicht immer auf einmal ein, sehr oft dauert sie einen Tag lang und noch mehr. Aus auf solche Weise erhaltenem Salze wurde die Säure dargestellt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der gesättigten, alkoholischen Lösung gesteht fast die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse aus feinen, büschelförmig gruppirten, flachen Nadeln ohne Krystallwassergehalt. Im Filtrat scheiden sich bei freiwilliger Verdunstung grosse Krystalle von ganz anderem Habitus aus, nämlich quadratische mit sehr spitzer Pyramide, tafelförmig mit einander verwachsen. Diese enthielten Krystallwasser.

Die neue Säure ist der Cholsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von letzterer durch geringere Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Ganz wie die Cholsäure wird auch sie beim Kochen mit Salzsäure gebräunt und verharzt; das dabei gebildete Harz löst sich nur theilweise in Ammoniak und Aetzkali, sehr wahrscheinlich unter Bildung von der Choloïdinsäure und dem Dyslysin entsprechenden Producten. Die wasserfreie Säure verliert bis 135° nichts an ihrem Gewichte; sie schmilzt zwischen 185—190° und bräunt sich selbst nicht bei 225°. Die wasserhaltige Säure erweicht beim Erhitzen im capillaren Röhrchen bei 125°, schmilzt zwischen 135—140° unter Abscheidung von Wasserbläschen und bildet bei 150° eine homogene Flüssigkeit, die selbst bei 225° nicht gebräunt wird. Durch Erhitzen im Luftbade verliert sie leicht alles Krystallwasser bei 125°.

---

[1]) Journ. für pract. Chemie 25, 25.

[2]) Diese Berichte VI, 1285.

Auch die Salze der neuen Säure sind denen der Cholsäure ähnlich. Das Silbersalz erhält man aus dem schon oben beschriebenen Baryumsalz, wenn man dessen alkoholische Lösung mit einer warmen Silbersalpeterlösung fällt; der voluminöse Niederschlag wird gewaschen und im Dunkeln getrocknet; durch Erwärmung auf 125° bleibt er unverändert.

Die Analyse der Säure und ihrer Salze gab folgende Resultate:

1) 0.1715 g wasserfreier Säure gaben verbrannt: 0.1693 g Wasser und 0.4618 g Kohlensäure.

2) 0.2366 g wasserfreier Säure aus einer anderen Darstellung gaben: 0.2338 g Wasser und 0.6416 g Kohlensäure.

3) 0.271 g wasserhaltiger Säure verloren im Luftbade bei 135° 0.0174 g Wasser.

4) 0.1844 g derselben, bei 135° getrocknet, ergaben nach der Verbrennung: 0.1761 g Wasser und 0.4988 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden 1)	2)	3)	4)	
C_{25}	73.89	73.43	73.92	—	73.75	pCt.
H_{42}	10.34	10.96	10.94	—	10.57	»
O_4	15.77	—	—	—	—	»
$+ 1^1/_2 H_2O$	6.24	—	—	6.42	—	»

Demnach ist die neue Säure nicht, wie ich erwartete, eine Isomere der Cholsäure, sondern besitzt — wasserfrei — die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_4$ und wasserhaltig — $C_{25}H_{42}O_4 + 1^1/_2 H_2O$.

5) 0.3648 g Baryumsalz verloren beim Trocknen auf 135° 0.0364 g Wasser und hinterliessen nach dem Glühen 0.069 g $BaCO_3$.

6) 0.6338 g Baryumsalz von einer anderen Darstellung verloren 0.0656 g Wasser und gaben 0.12 g $BaCO_3$.

7) 0.3142 g Baryumsalz verloren nach dem Trocknen 0.0345 g Wasser.

8) 0.2947 g bei 135° getrockneten Baryumsalzes gaben nach der Verbrennung 0.2364 g Wasser und 0.68 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden 5)	6)	7)	8)	
C_{25}	63.35	—	—	—	62.91	pCt.
H_{41}	8.66	—	—	—	8.88	»
Ba	14.47	14.61	14.68	—	—	»
O_4	13.52	—	—	—	—	»
$+ 3 H_2O$	10.23	9.97	10.35	9.89	—	»

Es enthält also das Baryumsalz drei Moleküle Wasser, von denen ungefähr eins beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure fortgeht.

9) 0.2088 g Silbersalz bei 125° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0.0424 g metallisches Silber.

10) 0.2364 g getrocknetes Silbersalz ergaben verbrannt 0.1778 g Wasser und 0.5067 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden 9)	10)	
C_{25}	58.48	—	58.46	pCt.
H_{41}	7.99	—	8.33	»
Ag	21.05	20.30	—	»
O_4	12.48	—	—	»

Nimmt man für die Cholsäure die Strecker'sche Formel: $C_{24}H_{40}O_5$ an, so stellt sich die neue Säure als Homologes der unbekannten Desoxycholsäure: $C_{24}H_{40}O_4$, dar, und könnte man sie nach dieser Voraussetzung Homodesoxycholsäure nennen. — Zur Formel Mulder's, $C_{25}H_{40}O_5$, müssen zwei Wasserstoffatome zuaddirt und ein Sauerstoffatom von ihr abgezogen werden, um die Formel der neuen Säure zu erhalten. — Am nächsten steht sie zur Hyocholsäure: $C_{25}H_{40}O_4$, welche Strecker und Gundelach aus der Schweinsgalle dargestellt haben, und indem man sich lediglich auf die Zusammensetzung stützt, könnte man sie Hydrohyocholsäure benennen. — Doch da alle jene Formeln und ihre Beziehungen zu einander nicht festgestellt sind, so schlage ich dafür vorläufig noch den Namen — Choleïnsäure vor. Dabei bemerke ich, dass man früher die Choleïnsäure als Taurocholsäure, die Cholsäure aber als Glycocholsäure bezeichnete, Benennungen, welche sich nach den Arbeiten Strecker's als unnöthig erwiesen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die normale, verseifte Ochsengalle wenigstens zwei Säuren enthält, nämlich in vorherrschender Menge Cholsäure und in bedeutend geringerer Quantität Choleïnsäure. Das Verhältniss beider habe ich nicht weiter genau bestimmt, glaube aber, dass die erstere die letztere an Menge ungefähr um das zehnfache überwiegt. Obgleich die Choleïnsäure schwerer löslich ist, so wird die Trennung beider Säuren wegen ihrer geringen Menge bedeutend erschwert. Um diese Operation möglichst vollständig auszuführen, muss man auf die Gewinnung der Cholsäure in Tetraëderkrystallform hinarbeiten; diese Tetraëder sind so gross, charakteristisch und so stark lichtbrechend, dass man sie unmöglich mit den Krystallen der Choleïnsäure verwechseln kann. Bekanntlich vermag die Cholsäure auch in Prismen zu krystallisiren, doch ist diese Form zum besagten Zwecke lange nicht so günstig. Die Cholsäure lässt sich durch Krystallisiren ziemlich leicht in reinem Zustande gewinnen, dagegen muss man die Choleïnsäure dafür vorher in das Baryumsalz verwandeln, wie oben gezeigt worden ist.

Ich habe es für durchaus nothwendig erachtet, die Angaben von Strecker zu prüfen, indem ich die reine Cholsäure in beiderlei Formen, nämlich der prismatischen und der tetraëdrischen einer möglichst genauen Analyse unterwarf.

11) 0.2854 g Cholsäure in Tetraëdern gaben bei 120° getrocknet nach der Verbrennung 0.2594 g Wasser und 0.7391 g Kohlensäure.

12) 0.3199 g derselben Säure anderer Darstellung gaben ebenso behandelt: 0.2881 g Wasser und 0.8289 g Kohlensäure.

13) 0.3666 g derselben Säure verloren bei 120° 0.0342 g Wasser.

14) 0.256 g Cholsäure in Prismenform gaben nach dem Trocknen bei 120° verbrannt: 0.2345 g Wasser und 0.6657 g Kohlensäure.

15) 0.4025 g derselben Säure verloren bei 120° 0.0257 g Wasser.

	Berechnet nach Strecker $C_{24}H_{40}O_5$	Mulder $(C_{25}H_{40}O_5)_4 + H_2O$	Gefunden 11)	12)	13)	14)	15)	
C	70.59	70.67	70.64	70.67	—	70.89	—	pCt.
H	9.80	9.54	10.09	10.00	—	10.15	—	»
$+2\frac{1}{2}H_2O$	9.94	—	—	—	9.32	—	—	»
$+1\frac{1}{2}H_2O$	6.20	—	—	—	—	—	6.36	»

Die Resultate dieser Analysen bestätigen die Angaben Strecker's, obgleich die Zahlen für den Stickstoff merklich mehr der Formel von Mulder, als der von Strecker näher kommen, ein Umstand übrigens, dem nicht zuviel Gewicht beizulegen ist, da dem Procentgehalt für Kohlenstoff nach beide Formeln einander überaus nahe kommen. Ich will nur noch bemerken, dass Strecker in der prismatischen Säure ein Molekül Wasser oder 4.23 pCt. annimmt, während ich anderthalb Moleküle oder 6.20 pCt. gefunden habe; doch auch dies ist unwichtig.

Andere von mir geprüfte Angaben haben, wie es auch nicht anders zu erwarten war, alle Daten von Strecker vollkommen bestätigt.

Da jetzt über die Reinheit der Cholsäure und der Choleïnsäure kein Zweifel mehr übrig war, habe ich sofort eine Reihe von Parallelversuchen über die Oxydation mit Chromsäuremischung ausgeführt. Auf ein Gewichtstheil einer jeden Säure nahm ich 2 Theile Kaliumbichromat, 3 Theile Schwefelsäure und 8 Theile Wasser, eine Proportion, wie sie sich nach meinen früheren Versuchen als die günstigste herausgestellt hatte, und liess, wie früher, die Reaction zuerst in der Kälte, darauf auf dem Wasserbade sich vollziehen u. s. w. Die Ergebnisse der Untersuchung der Reactionsproducte (worüber ich ein anderes Mal mittheilen werde) waren folgende:

1. Cholsäure giebt bei der Oxydation hauptsächlich Biliansäure, an Ausbeute ungefähr 50 pCt.; Cholansäure konnte in den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen werden, und bilden sich auch, ausser der Biliansäure, sehr wenig anderer Producte.

2. Choleïnsäure giebt unter denselben Verhältnissen hauptsächlich Cholansäure — ungefähr 50 pCt. Ausbeute — Biliansäure ist nicht nachweisbar, andere Producte werden sehr wenig gebildet.

Dieselben Resultate habe ich stets in zahlreichen Wiederholungen der Versuche gefunden. Jetzt war es klar, weshalb Tappeiner und ich aus unreiner Cholsäure stets verschiedene Ausbeuten an Cholansäure erhielten, nämlich je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Choleïnsäure schwankende, während Clève aus fast reiner Cholsäure immer so wenig Cholansäure, dagegen umgekehrt soviel Biliansäure gewinnen konnte.

Bekanntlich hat Hammarsten[1]) unter Anwendung schwächer wirkender Mittel — er benutzte eine 10procentige Lösung von Cholsäure in Essigsäure und versetzte diese tropfenweise mit einer 10procentigen Lösung von Chromsäure in Essigsäure — aus Cholsäure durch Oxydation Dehydrocholsäure, $C_{25}H_{36}O_5$, erhalten. Mir schien es interessant, dieselben Bedingungen zur Oxydation der Choleïnsäure anzuwenden. Doch wiederholte ich vorher den Versuch von Hammarsten mit Cholsäure und gelangte zu genau den von ihm publicirten Resultaten. Ich erlaubte mir nur seine Angaben zu vervollständigen, indem ich die zur Oxydation nöthige Chromsäuremenge bestimmte, da es nicht ganz leicht ist, das Ende der Reaction nach Maassgabe der Farbenintensität oder der Erwärmung der Lösung zu bemessen. Auf 1 Gewichtstheil Cholsäure müssen annähernd 0.9 Theile Chromsäure angewandt werden.

Nach meiner Bestimmung liegt der Schmelzpunkt der Dehydrocholsäure bei 228° (uncorr.); die Analyse stimmte vollkommen mit den von Hammarsten erhaltenen Zahlen überein. Bei 130° verlor die Säure nicht am Gewicht.

16) 0.2174 g wasserfreier Säure gaben verbrannt: 0.1718 g Wasser und 0.5758 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C_{25}	72.12	72.21 pCt.
H_{36}	8.65	8.77 »
O_5	19.23	— »

Die zur Sättigung der Säure nöthige Menge Baryum fand ich durch Titration zu 14.13 pCt. Baryum, während die Formel $C_{25}H_{35}BaO_5$ 14.17 pCt. Baryum verlangt.

Die darauffolgenden Versuche der Oxydation von Choleïnsäure führte ich ganz nach den für Cholsäure angegebenen Bedingungen aus,

[1]) Diese Berichte XIV, 71.

indem ich die zum Oxydiren eines Gewichtstheiles Säure nöthige Menge von Chromsäure zu 0.75 g bestimmte. Auch die weitere Bearbeitung geschah genau so, wie bei der Cholsäure.

Die aus der alkalischen Lösung gefällte Dehydrocholeïnsäure wurde in kochendem Alkohol aufgelöst und darauf mit der zwei- bis dreifachen Menge siedenden Wassers versetzt. Die erkaltende Lösung war anfangs trübe von ausgeschiedenen Tröpfchen Säure, erstarrte aber später fast ganz zu einer Krystallmasse.

Die Krystalle haben eine unregelmässige, scheinbar sechseckige Tafeln vorstellende Form, besitzen Fettglanz und gleichen dem äusseren Ansehen nach der sublimirten Benzoësäure. Ihr Schmelzpunkt ist uncorrigirt 182—183°; sie enthalten kein Krystallwasser und sind in Wasser und Alkohol etwas weniger löslich, als die Säure von Hammarsten. Die Ausbeute an Säure ist nicht schlechter als die an Dehydrocholsäure, nämlich 60—70 pCt. Auch die Salze sind denen der Dehydrocholsäure analog, nur schwerer in Wasser löslich; in Alkohol lösen sie sich gut auf. Chlorcalcium giebt schon in der Kälte einen voluminösen, gallertartigen Niederschlag in der Lösung der Dehydrocholeïnsäure; das so entstehende Calciumsalz ist in heissem Wasser noch schwieriger löslich, als in kaltem. Etwas leichter löslich in Wasser ist das Baryumsalz, aber doch schwerlöslich; in Alkohol, namentlich in heissem, löst es sich leicht auf und schiessen beim Verdampfen der Lösung sowohl, als auch durch Fällen derselben mit Wasser, aus Nadeln bestehende Krystalldrusen an. Die Analyse der Säure und ihres Baryumsalzes spricht für die Formel $C_{25}H_{38}O_4$.

17) 0.261 g bei 120° getrockneter Säure (wobei sich das ursprüngliche Gewicht nicht veränderte) gaben nach der Verbrennung 0.2252 g Wasser und 0.7098 g Kohlensäure.

18) 0.3033 g krystallisirten Baryumsalzes verloren nach dem Trocknen bis 120° 0.0167 g Wasser.

19) 0.2833 g des vorher getrockneten Salzes gaben 0.06 g $BaCO_3$.

Ber. f. $C_{25}H_{38}O_4$			Gefunden
C	74.62	17)	74.17 pCt.
H	9.45		9.58 »

Ber. f. $C_{25}H_{37}BaO_4 + 1^1/_2 H_2O$			Gefunden
H_2O	5.44	18)	5.50 pCt.

Ber. f. $C_{25}H_{37}BaO_4$			Gefunden
Ba	14.59	19)	14.73 pCt.

Da beide Dehydrosäuren aus den ihnen entsprechenden Säuren: der Cholsäure und der Choleïnsäure durch Wegnahme von vier Atomen Wasserstoff entstehen, so könnte man von denselben einen aldehyd- oder ketonartigen Charakter erwarten. Auf Grund dieser Betrachtung

habe ich auf beide Verbindungen eine ammoniakalische Silberlösung einwirken lassen; doch fand selbst beim Kochen eine so langsame und geringe Silberausscheidung statt, dass die Voraussetzung eines aldehydartigen Charakters unzulässig erschien.

Zur endgültigen Ueberzeugung wurden beide Dehydrosäuren mit Chromsäuremischung oxydirt und, wie auch erwartet werden musste, aus der Dehydrocholsäure — Biliansäure und aus der Dehydrocholeïnsäure — Cholansäure erhalten.

Im October 1885.

---

596. F. Urech: Ueber die Reihenfolge einiger Biosen [1]) und Glycosen betreffend Reactions- und Birotationsrückgangs-Geschwindigkeit mit Rücksicht auf die Constitutionsformeln und den Begriff der Affinitätsgrösse.

(Eingegangen am 11. August.)

I. Reihenfolge von Saccharobiose, Maltobiose und Lactobiose betreffend Inversionsgeschwindigkeit.

Eine Vergleichung bisheriger beiläufiger Angaben über Inversion von Saccharobiose und Lactobiose ergiebt schon zweifellos, dass erstere viel leichter als letztere invertirbar ist; um aber zu erfahren, ob Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten und auch mit organischen Säuren im Laufe der Zeit invertirt wird, stellte ich folgende Versuche an. Mit kalt gesättigter und auch mit noch concentrirterer Oxalsäurelösung liess sich nach 10stündigem Erwärmen auf 100^0 keine Lactose gewinnen; die nach Neutralisiren mit Calciumcarbonat vom Oxalat abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Eindampfen sogleich wieder weissen krystallinischen Milchzucker aus. Weiters wurden 17.2 g Milchzucker mit 4 g Oxalsäure auf 100 cbcm gelöst und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Drehung war unverändert die des Milchzuckers. Von anorganischen Säuren wurde Salzsäure zu Parallelbestimmungen mit Lactobiose und Saccharobiose verwendet. 9.34 g Milchzucker mit 11.83 g Chlorwasserstoff auf 100 cbcm gelöst, wurde während 28 Tagen bei derselben Temperatur von 10^0 gehalten; die Lösung zeigte bei den öftern inzwischen

[1]) Diese Benennung betreffend es von Scheibler, diese Berichte XVIII, 646.

vorgenommenen Bestimmungen immer denselben Grad der Drehung, während Saccharobiose unter denselben Einflüssen innerhalb 9 Stunden vollständig invertirt war. Bei Anwendung der dreifachen Menge Chlorwasserstoff auf solche Milchzuckerlösung trat hingegen eine allmähliche Zunahme der Rotation ein, dieselbe stieg von 10.5° auf 13.5° und schliesslich 15.3°; das Verhältniss dieser Werthe entspricht demjenigen für vollständige Inversion $\frac{81.5 + 53}{2 . 46} = 1.47$. Ich habe schon in voriger Abhandlung eine diesbetreffende vor mehreren Jahren mit 12 g Milchzucker und 32 g Säure in 100 cbcm ausgeführte Serie citirt, die Inversion war etwa in 12 Stunden bei 22.6° C. vollendet; bei Erwähnung dessen möge eine daselbst (pag. 1545 unten, diese Berichte XVII) enthaltene fehlerhafte Zahl hier noch corrigirt werden, da nämlich dort die specifische Drehung von Milchzucker und Dextrose für $[\alpha]_D$ gilt, so muss für Lactose statt $92 = [\alpha]_j$ eingeführt werden $81.5 = [\alpha]_D$, dann ergiebt sich das Verhältniss der Drehung für Invertmilchzucker zu Milchzucker $= \frac{67}{48} = 1.4$, also noch besser mit dem gefundenen Werthe stimmend als loco citato sich herausstellte. Um zu erfahren, ob auch sehr geringe Mengen Salzsäure beim Erwärmen zu invertiren vermögen, wendete ich auf eine Lösung von 17.2 g Milchzucker in 100 cbcm 1.44 g Chlorwasserstoff an, ohne Erwärmen war bei 10° in 2 dcm Röhren die Drehung bleibend 17°, nach 3 stündigem Erwärmen fast zum Sieden schon 21.5°, somit $\frac{21.5}{17} = 1.26$, vollständige Inversion würde 1.45 verlangen. Die Anwendung nur ganz geringer und verdünnter Säuremengen zur Darstellung von Lactose dürfte in mehreren Beziehungen von Vortheil sein.

Was die Inversionsgeschwindigkeit von Maltose betrifft, so habe ich wegen nicht genügend hellem vorhandenem Präparat keine optischen Bestimmungen damit anstellen können, doch lässt sich aus Beobachtungen und Angaben von Meissl (Journ. f. prakt. Chem., N. F., 25, pag. 114) mit genügender Sicherheit entnehmen, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Maltobiose zwischen der der Saccharobiose und Lactobiose steht, er sagt nämlich »während zur vollkommenen Inversion von 1 procentiger Rohrzuckerlösung ein halbstündiges Erhitzen mit 1 procentiger Schwefelsäure mehr als genügt, wird unter denselben Verhältnissen etwa $^1/_5$ der Maltose in Traubenzucker übergeführt. Angaben, die sich auf eine Vergleichung mit Milchzucker beziehen, habe ich hingegen keine gefunden, kann aber aus der Bemerkung Meissl's, dass 5 oder 10 procentige Weinsäure durch 3 stündiges Kochen die Maltose zur Hälfte in Dextrose überführt, mit Sicherheit schliessen, dass Maltobiose leichter als Lactobiose invertirt wird, denn letztere wird nicht einmal durch gesättigte Oxalsäurelösung bei stundenlangem

Kochen invertirt, also auf keinen Fall von der mit viel geringerer Acidität begabten Weinsäure. Es ergiebt sich also betreffend Inversionsgeschwindigkeit die Reihenfolge Saccharobiose > Maltobiose > Lactobiose. Da diese drei Biosen ein Glycoseradical, nämlich das der Dextrose enthalten:

Saccharobiose + Wasser = Lävulose + Dextrose
Maltobiose + Wasser = Dextrose + Dextrose
Lactobiose + Wasser = Lactose + Dextrose

also etwa mit Estern ein und derselben Säure und metameren Alkoholen, oder mit Aethern aus ein und demselben Oxyalkohol und metameren Oxyalkoholen vergleichsberechtigt sind, so kann man aus der Inversionsgeschwindigkeit bezw. aus deren Constante die Reihenfolge dieser Glycosen betreffend der bei der Umsetzung bezw. Zersetzung betheiligten Affinitätsgrössen ersehen, gemäss der sicher festgestellten gesetzmässigen Beziehung zwischen Geschwindigkeitsconstante und Affinitätsgröss; demnach ist die Reihenfolge: Lactose < Dextrose < Lävulose. Ob hierbei aus der Umsetzungsgeschwindigkeit, nach welcher sich wieder Glycosen bilden, auf eine Reciprocität, womit die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei welcher sich Biosen bilden, stattfindet, geschlossen werden darf ohne Einführung des Begrifis von Affinitätsgrösse mit negativen Vorzeichen, ist eine neue Frage. Für umkehrbare Reactionen, z. B. Esterbildung, hält Berthelot (Annal. chim. e. phys. [3] LXVI, 110) den Rückschluss für gültig, es lässt sich zwar die Reihenfolge seiner Werthe für Esterbildung mutatis mutandis nicht in Uebereinstimmung bringen mit der Reihenfolge der Werthe für Esterzersetzung von Reicher (Liebig's Annalen, Bd. 228, p. 257); Berthelot giebt folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeitsconstanten für Esterbildung mit Aethylalkohol:

Essigsäure = 1, Buttersäure = 0.39,
Valeriansäure = 0.22, Benzoësäure = 0.023

und für die Esterzersetzung bestimmte Reicher:

Essigsäure	= 1,	Buttersäure	= 0.8789
		Isobuttersäure	= 0.5403 '
Isovaleriansäure	= 0.1916,	Benzoësäure	= 0.259.

Die Reihenfolgen sind also nicht umgekehrt, wie es sein sollte nach besagter Voraussetzung von Berthelot, möglicher Weise bedingt aber bei der Esterumsetzung mit Alkalilösung die Affinitätsgrösse der Säuren zum Alkali und nicht zum Alkohol die Zersetzungsgeschwindigkeit, so dass also Esterbildung mittelst Wärme und Esterzersetzung mittelst Alkalilösung dynamisch nicht entgegengesetzte, sondern parallele Vorgänge sind. Für Biosebildung und Bioseumsetzung mit säurehaltigem Wasser ist hingegen die Annahme einer

Reciprocität der Geschwindigkeit unpraktisch, weil die Reaction nicht umkehrbar ist. Die Reihenfolge genannter Glycosen darf aber vielleicht doch betreffend Affinitätsgrösse für Biosebildung der Inversionsgeschwindigkeit der letzteren umgekehrt gesetzt werden.

Während nun die Biosen unter sich die Uebereinstimmung zeigen, dass sie nicht aus Glycosen dargestellt werden können, hingegen umgekehrt alle unter Aufnahme von Wasser in ihre Glycosen übergehen, und hierbei nur graduelle Unterschiede betreffend der nöthigen Temperatur, Zeitdauer und Stärke der anzuwendenden Säure aufweisen, zeigen sie unter sich ein fast gegensätzliches Verhalten gegenüber einem anderen Reagens, nämlich Alkalilösung, so dass Parallelserien über die Geschwindigkeit der Einwirkung derselben auf Biosen mit Einschluss von Saccharobiose bei gewöhnlicher Temperatur nicht möglich sind, da letztere erst bei höherer Temperatur und nur von concentrirten Alkalilösungen nicht allzu langsam angegriffen wird; unter solchen Verhältnissen ist aber die Einwirkung auf Maltobiose und Lactobiose ausserordentlich schnell, und es ist überhaupt fraglich, ob für alle drei Zuckerarten unter diesen Bedingungen eine nähere Analogie in der Zersetzung vorhanden ist. Hingegen stehen sich die beiden anderen Biosen betreffend Alkalieinwirkung nahe, und aus ihrem Verhalten gegen Säuren und gegen alkalische Kupferlösung ist zu schliessen, dass auf Maltobiose Alkalilösung geschwinder einwirkt als auf Lactobiose, demnach lässt sich die Reihenfolge Maltobiose $>$ Lactobiose, $>$ Saccharobiose aufstellen für gewöhnliche Temperatur und verdünnte Alkalilösung.

Das so auffallend abweichende Verhalten der Saccharobiose gegen Alkalilösung kann nicht wohl auf das in ihr enthaltene Lävuloseradical an sich im Gegensatz zu Lactose- und Dextroseradical in den beiden anderen Biosen zurückgeführt werden, denn Lävulose wird, wie weiter unten noch an Versuchsergebnissen gezeigt wird, noch schneller als Dextrose von Alkalilösung angegriffen. Es ist desshalb schwierig, sich Rechenschaft zu geben über dieses Verhalten der Saccharobiose, wenn man keinen Unterschied betreffend des Bindegliedes der Glycoseradicale in dieser Biose gegenüber den beiden anderen Biosen voraussetzt. Ich wäre sehr geneigt, in der Saccharobiose die Beziehungen der in ihr enthaltenen Glycoseradicale zu einander in etwas anderer Weise, als wie es für die übrigen Biosen geschieht, d. h. als nur in einer Verkettung durch ein Sauerstoffatom, also nur allein nach Aetherart bestehend, anzunehmen, und möchte noch gegenseitige Beziehungen oder Bindungen anderer Atome in den beiden Glycoseradicalen der Saccharobiose voraussetzen, etwa derjenigen, die bei der Einwirkung von Alkalilösung auf die freien Glycosen am meisten in Angriff genommen, in der Saccharobiose hingegen infolge gegenseitiger Bindung vor Einwirkung des Alkalis geschützt sind.

Was die Bildung von Biosen aus Glycosen betrifft, so ist es leicht möglich, dass sich Wasserbestandtheile an einer anderen Stelle abspalten müssen als sie sich bei der Rückbildung von Glycosen aus Biose wieder anlagern, mit anderen Worten, dass die Glycoseradicale in den Biosen eine etwas andere Constitution haben (weniger betreffend der Kohlenstoffatome als vielmehr der Sauerstoff- und Wasserstoffatome) als im freien Zustande; und der Grund der bis jetzt nicht gelungenen Synthese von Biosen könnte dann, wenn er nicht nur eine Folge experimenteller Zeitversäumnisse betreffend die zersetzende Wirkung von theils Säuren theils Basen ist, zunächst darin liegen, dass die hierzu probirten Mittel nicht die Eigenschaft haben, die Abspaltung der wasserbildenden Atome an der erforderlichen Stelle zu bewirken. Es wäre die Biosebildung demnach ein Vorgang, der weniger dem Mechanismus der Aetherbildung als vielmehr demjenigen nahe steht, den man vorzugsweise als »organisch-chemische Condensation« bezeichnet, und der weiters noch in umgekehrter Abspaltung als wie Anlagerung von Wasserbestandtheilen besteht (sog. Platzwechsel). Es lassen sich dann die Biosen als Product einer anderen Abspaltungsweise von Wasserbestandtheilen als wie die Glycosen Producte der Wiederanlagerung der Wasserbestandtheile bei der Rückbildung aus Biosen sind, bezeichnen. Dass sich Saccharobiose aus Invertzucker überhaupt unter bestimmten Einflüssen bilden und ansammeln kann, ist bekanntlich in den Früchten von Citrus-Arten nachgewiesen worden.

II. Zusammenstellung von Versuchswerthen, welche für die Geschwindigkeit der Alkalieinwirkung auf Glycosen die Reihenfolge Lävulose > Dextrose > Lactose ergeben.

Aus den Versuchsserien in einer meiner früheren Mittheilungen lässt sich betreffend Lävulose und Dextrose mit Sicherheit entnehmen, dass die Einwirkung auf letztere langsamer ist als auf Lävulose; es sind daselbst zwar noch keine Bestimmungen mit Lävulose allein ausgeführt, hingegen mit Mischungen beider (Invertzucker), und eine vergleichende Betrachtung der Serie (1) und (2) Gruppe I (diese Berichte XVII, pag. 1544) ergiebt: 1) sehr deutlich wenigstens bis zur Zersetzung von $^3/_4$ der Dextrose, dass letztere langsamer zersetzt wird als eine gleiche Menge Invertzucker (nach 120 Stunden sind von letzterer schon 63.8 pCt., von Dextrose erst 45.24 pCt. verändert) und 2) dass die nach der Wilhelmy'schen Grundgleichung $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t . \log e}$ berechnete Geschwindigkeitsconstante a nicht constant bleibt, sondern im Verlaufe der Reaction abnimmt. Es ist diese Abnahme nun aber weiter nichts als ein algebraisches Ergebniss für den Fall, dass die

Umsetzungsbeträge zweier Reactionen, die gleichzeitig beginnen und auch nach derselben Formel verlaufen und nur im numerischen Werthe der Geschwindigkeitsconstante a differiren, experimentell als Summe und nicht gesondert bestimmt werden, denn obschon die beiden Reactionen gleichzeitig beginnen, und zwar nach gleicher Geschwindigkeitsformel, hingegen ungleich schnell verlaufen, d. h. nach ungleichem nummerischem Werth der Constante, so stehen die Reactionsbeträge nach je einem der seccessiven Zeitintervalle in keinem proportionellen Verhältniss zu einander, d. h. das Zeitintervall entspricht nicht gleichen Procentsätzen beider Umsetzungen, a als gemeinschaftlicher Werth nimmt ab im Verlaufe der Reaction, die Umsetzung der schneller verlaufenden Reaction setzt sich nicht so lange messbar fort, wie die der anderen. Um das Gesagte in aller Schärfe zu zeigen, wähle ich ein Rechnungsbeispiel mit Zahlen, die ein recht auffälliges Resultat geben, und werde dann erst den schon an sich und der unvermeinlichen Versuchsfehler wegen weniger prägnanten experimentellen Fall zeigen.

Es seien die numerischen Geschwindigkeitsconstanten $a_{\prime}$ und $a_{\prime\prime}$ zweier Reactionen, die beide für sich nach oben citirter Wilhelmyschen Formel verlaufen, $\bar{2}.000 = \log a_{\prime}$ für A, und $\bar{3}.500 = \log a_{\prime\prime}$ für B. Berechnet man nun mittelst derselben für eine Reihe vom Beginn der Reaction an gezählter Zeiträume die Werthe von u = Procente unveränderten Ingredienses sowohl für A als für B, so stellt, wenn A und B in äquivalenten Verhältnissen angewendet wurden, die Hälfte der Summe also $\frac{u_{\prime} + u_{\prime\prime}}{2}$ die nach der angeschriebenen Zeitdauer je noch restirende Procentmenge Ingrediens dar; führt man nun diesen Werth $\frac{u_{\prime} + u_{\prime\prime}}{2} = u$ in die Geschwindigkeitsgleichung $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \,.\, \log e}$, so ergiebt sich, wie Colonne V, nachfolgender Zusammenstellung zeigt, a nicht als constant, sondern nimmt im Laufe der Reaction ab. Setzt man hingegen in der Gleichung $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \,.\, \log e}$ anstatt $u_0 = 100$ pCt. $u_0 = 50$ pCt., das ist, als ob nur eines der Ingredientien vorhanden wäre, so wird selbstverständlich, da so lange 2 Reactionen gleichzeitig verlaufen, anfangs a auch nicht constant sein (siehe Colonne VI), sondern wird es erst später werden, wenn die schnellere Reaction so gut wie vollendet ist für die experimentelle Bestimmung; sobald also die Constanz wenigstens sehr angenähert eingetreten ist, was um so später geschieht, je weniger die beiden Reactionen in ihrer Geschwindigkeit differiren, kann man annehmen, dass sich jetzt nur noch die langsamere Reaction fortsetzt und hierfür berechnet sich für einen Versuchsfall, wo $u_{\prime\prime}$, d. i. restirendes Ingrediens direct oder indirect ge-

messen wird, die Geschwindigkeitsconstante $a_{\prime\prime}$ für die langsamere Reaction B mittelst der Gleichung $a_{\prime\prime} = \frac{\log 50 - \log u_{\prime\prime}}{t}$; mittelst dieser Constante lassen sich dann die Beträge von $u_{\prime\prime}$ der langsameren Reaction B für die ganze Serie berechnen, es genügt aber schon $u_{\prime\prime}$ nur für eine Zeitdauer aus dem Anfang der Serie zu berechnen, um die Differenz $u - u_{\prime\prime} = u_{\prime}$ zu erhalten, womit man dann mittelst der Gleichung $a_{\prime} = \frac{\log 50 - \log u_{\prime}}{t}$ die Geschwindigkeitsconstante für die schnellere Reaction (Ingrediens A) erhält.

Setzen wir den umgekehrten Fall, es sei das Mischungsverhältniss beider Ingredientien nicht bekannt, sondern nur die Summe und die Geschwindigkeitsconstante $a_{\prime\prime}$ der langsameren Reaction, so wie $u_{\prime\prime}$, dann lässt sich mittelst der Gleichung $a_{\prime\prime} = \frac{\log x - \log u_{\prime\prime}}{t}$ der Antheil des Ingredienses $B = x$ berechnen und $A = 100 - x$, es ergiebt sich $x = \text{numerus } (a_{\prime\prime} t + \log u_{\prime\prime})$.

Für den Fall, dass beide Constanten bekannt sind, hingegen nicht $u_{\prime\prime}$ und $u_{\prime}$, sondern nur die Summe der Ausscheidung $u_{\prime\prime} + u_{\prime} = u$ und auch das Mischungsverhältniss unbekannt ist, lassen sich mittelst der 3 Gleichungen $a_{\prime\prime} = \frac{\log x - \log u_{\prime\prime}}{t}$ und $a_{\prime} = \frac{\log (100 - x) - \log u_{\prime}}{t}$ sowie $u_{\prime\prime} + u_{\prime} = u$ die Unbekannten x, $u_{\prime\prime}$ und $u_{\prime}$ berechnen, man erhält mittelst der nöthigen algebraischen Substitutionen

$$u_{\prime} = \frac{\text{Num}\,(a_{\prime\prime} t)}{\text{Num}\,(a_{\prime} t) \,.\, u - 100} + u$$

$$u_{\prime\prime} = u - u_{\prime} = \frac{\text{Num}\,(a_{\prime\prime} t)}{\text{Num}\,(a_{\prime} t) \,.\, u - 100}$$

$$x = \text{Num}\left[a_{\prime\prime} t + \frac{\text{Num}\,(a_{\prime\prime} t)}{\text{Num}\,(a_{\prime} t) \,.\, u - 100}\right].$$

Diese Gleichungen können zu Berechnungen verwendet werden in den Fällen, wo die beiden gleichzeitig beginnenden Reactionen sich gegenseitig nicht beeinflussen.

I. Zeit	II. A. $u_0 = 100$ $u_{\prime}$ berechnet mittelst $\log a_{\prime} = \bar{2}.000$	III. B. $u_0 = 100$ $u_{\prime\prime}$ berechnet mittelst $\log a_{\prime\prime} = \bar{3}.500$	IV. $\frac{A + B}{2}$ $u = \frac{u_{\prime} + u_{\prime\prime}}{2}$	V. $\log a$ berechnet aus $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \,.\, \log e}$	VI. $\log a_x$ berechnet aus $a_x = \frac{\log 50 - \log u}{t \log e}$
0.005	99.9945	99.9980	99.99625	$\bar{3}.83934$	—
0.5	99.504	99.845	99.674	$\bar{3}.81919$	—
6	94.18	98.12	96.15	$\bar{3}.81579$	—
21	81.06	93.58	87.32	$\bar{3}.81008$	—
33	71.90	90.09	80.99	$\bar{3}.80546$	—
71	49.16	79.89	64.52	$\bar{3}.79040$	—
151	22.09	62.03	42.06	$\bar{3}.75854$	$\bar{3}.05888$
311	4.45	37.41	20.93	$\bar{3}.70146$	$\bar{3}.36409$
601	0.24	14.95	7.59	$\bar{3}.63218$	$\bar{3}.49647$
1000	0.004539	4.233	2.1188	$\bar{3}.58598$	$\bar{3}.49983$
1500	7849×10^{-8}	0.8709	0.4355	$\bar{3}.55923$	$\bar{3}.50000$
2000	2061×10^{-10}	0.1791	0.0895	$\bar{3}.54520$	$\bar{3}.50000$

Die Versuchsserie, für welche ich die angenäherte Uebereinstimmung ihres Verlaufes bezw. Abnahme des Geschwindigkeitscoëfficienten mit der in obigem calculatorischen Beispiel gesetzmässig dargestellten Abnahme dieser Grösse zeigen will, ist die erste Serie in Gruppe I diese Berichte XVII, p. 1544 mit Invertzucker. Es wurde aus derselben für eine der späteren Zeitdauer, wo also die schnellere Reaction der Laevulose als beendigt angenommen werden durfte, der noch vorhandene Werth von u zur Berechnung von a, auf $u_0 = \frac{100}{2}$ verwendet, letzteres weil anfängliche Laevulose + Dextrose des Invertzuckers = 100 gesetzt worden war. Mittelst der damit erhaltenen Constante a_x für Dextrose, die sich zu $\bar{3}.54$ ergab, wurde u_x für die ganze Serie berechnet, die Werthe stehen in Spalte (5) folgd. Zusammenstellung. Die Differenz zwischen diesen Dextrosewerthen und den in die Zusammenstellung mit aufgenommenen Werten für Invertzuckerserie Spalte (2) ist gleich der restirenden Laevulose $u_{\prime}$ Spalte (8); diese Werte dienten weiters dazu, um die Constante $a_{\prime}$ für Laevulose zu erhalten, da sich bei diesen Berechnungen die Versuchsfehler vermannichfaltigen, so fällt das aus den $u_{\prime}$ berechnete $a_{\prime}$ etwas inconstant aus, jedoch nicht stetig. In den Versuchsserien Gruppe I, diese Berichte XVII, p. 1544, ist eine mit der eben besprochenen Invertzucker-

serie ausgeführte Parallelserie mit Dextrose[1]) enthalten, es wurden deshalb ihre Werthe auf Uebereinstimmung mit den eben aus der Invertzuckerserie berechneten Dextrosewerthen in Betracht gezogen, eine ziemliche Uebereinstimmung ergab sich aber erst nach einer vorgenommenen Correction der ersten, zu welcher mich aber spätere Versuche mit Dextrose berechtigen. Die so corrigirten Werthe stehen in Spalte (6) und sind mit Spalte (5) zu vergleichen.

(Siehe die Tabelle Seite 3056.)

Um zu erfahren, welche Stellung die Lactose zu Dextrose und Laevulose einnimmt betreffend Reactionsgeschwindigkeit gegen verdünnte Alkalihydratlösung, habe ich mit diesen 3 Glycosen Parallelbestimmungen angestellt. Das Ergebniss war, was Dextrose und Laevulose betrifft, übereinstimmend mit obigen Schlussfolgerungen aus dem Verhalten des Invertzuckers, und betreffend Lactose ergab sich, dass die Einwirkung langsamer ist, als bei Dextrose, also die Reihenfolge Laevulose > Dextrose > Lactose gilt. Folgende Zusammenstellung enthält dies betreffende Versuchswerthe, dieselben bezeichnen die nach beigeschriebener Zeitdauer nötige Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung zur Reduction einer Maasseinheit Fehling'scher Lösung; um den hier in Betracht kommenden Unterschied leicht ersichtlich zu machen, stehen neben an die Quotienten oder Verhältnisszahlen, nach welchen die Zuckermenge im Laufe der Reaction zersetzt wird, diese Zahlen nehmen bei Laevulose stärker zu als bei Lactose und Dextrose, unter letzteren zwei differirt die Verhältnisszahl der Zunahme anfangs unbedeutend, worauf sie bei Dextrose grösser als bei Lactose wird.

Stunden	Lactose		Dextrose		Laevulose	
0	18.78		17.5		18.93	
		1.06		1.02		1.32
10	20.0		18.0		25.00	
		1.22		1.20		2.01
31	23.0		21.5		38.00	
		1.75		1.85		3.31
58	33.1		32.5		62.6	
		2.30		2.85		4.86
83	44.5		50.0		92.0	
		3.33		4.19		6.79
105	62.7		73.33		128.6	

[1]) Eine Revision der Versuchsrechnungen ergab mir, dass für 72 Stunden log a = $\bar{3}.661$ statt $\bar{3}.563$, für 601 Stunden log a = $\bar{3}.630$ statt $\bar{3}.730$ und für 744 Stunden log a = 3.673 statt 3.763 stehen muss.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Zeit	A + B = Invertzucker Versuchsgruppe I. $u_0 = 100$		$a_x = \frac{\log \frac{100}{2} - \log u}{t \log e}$	B_x = Dextrose berechnet mittelst $\log_x = \bar{3}.54$	B = Dextrose Versuchsgruppe I corrigirt $u_0 = 100$		A = Laevulose aus Invertzucker berechnet $u_0 = 100$	
	u	log a		u_x	$u_{\prime\prime}$	$\log a_{\prime\prime}$	$u_{\prime} = 2 . u - u_x$	$\log a_{\prime}$
1	95.46	$\bar{2}.667$		100	100		95.46	
23	76.36	$\bar{2}.050$		92.34	91.20	$\bar{3}.602$	60.38	$\bar{2}.341$
72	55.26	$\bar{3}.915$	$\bar{3}.485$	77.92	77.70	$\bar{3}.544$	22.60	$\bar{2}.165$
120	36.20	$\bar{3}.927$	$\bar{3}.430$	65.96	60.76	$\bar{3}.618$	6.44	$\bar{2}.359$
216	23.33	$\bar{3}.828$	$\bar{3}.547$	46.80	42.32	$\bar{3}.599$	0	$\bar{2}.258$
336	15.75	$\bar{3}.740$	$\bar{3}.536$	31.50	30.64	$\bar{3}.546$	—	—
475	9.60	$\bar{3}.694$	$\bar{3}.541$	19.20	17.50	$\bar{3}.565$	—	—
601	7.00	$\bar{3}.646$	$\bar{3}.514$	14.00	13.66	$\bar{3}.510$	—	—
744	—	—	—	—	9.00	$\bar{3}.509$	—	—

Bis jetzt sind von den Producten, die durch Einwirkung basischer Lösungen auf Glycosen entstehen, hauptsächlich nur die durch Kalkhydrat erhaltenen nämlich die Saccharine genauer bekannt; dass durch verdünnte Alkalilösungen bei gewöhnlicher Temperatnr bei den genannten Glycosen ebenfalls sich sehr nahestehende Körper entstehen, ist kaum zu bezweifeln, darauf weist hin, dass die ganze Reaction nach ein und derselben Geschwindigkeitsformel zeitlich verläuft, und nur geringe Unterschiede im Werthe des Parameters vorhanden sind. Die Einwirkungsgeschwindigkeitsconstanten können daher als Maassstab für die Grösse der Affinitäten die bei der Entstehung dieser Körper in Wirksamkeit treten, verwertet werden. Der Begriff von Affinitätsgrösse ist in seiner Anwendung nicht zu beschränken auf die Wirkung, die eine Reihe zusammengehörender Körper z. B. Säuren auf einen bestimmten anderen Körper ausübt, sondern muss auf die Beziehung der Radicale oder näheren Bestandtheile ja sogar der einzelnen Atome zueinander in einem Molecul ausgedehnt werden, z. B. so, dass man für eine homologe Reihe von zu einer natürlichen Gruppe zusammengehörenden Körpern diejenige Affinitätsgrösse einer vergleichenden Bestimmung unterwirft, mit welcher die Bestandtheile eines Kohlensäure- oder Wasser-Moleculs festgehalten werden, zu welcher Bestimmung die Geschwindigkeitsconstanten, mit welcher diese Molecule bei einer festgestellten Temperatur spontan oder mittelst Hülfsreagentien austreten, benutzt werden können. Dass einstens diese Grössen zur Rectificirung der Constitutionsformeln der Zuckerarten Verwendung finden dürften, ist aus den, andere Körpergruppen betreffenden Untersuchungsresultaten Ostwald's und Lellmann's (diese Berichte XVII, 2722) zu schliessen.

III. Ergebnisse aus den Bestimmungen der Reductionsgeschwindigkeit von alkalischer Kupferlösung durch:

1. Glucosen.

Meine früheren hierhergehörigen Bestimmungen betreffen Lävulose und Dextrose und Gemische davon (Invertzucker). Aus Versuchswerthen (diese Berichte XVIII, 1540) Serie (c) und (d) ist leicht ersichtlich, dass die Einwirkung von Invertzucker viel schneller verläuft, als die auf Dextrose, und diese Verschiedenheit tritt auch noch deutlich hervor in den zusammenstimmenden Serien von künstlich gemischtem Invertzucker (b) und natürlichem (a) gegenüber Dextrose (c), besonders in der ersten Hälfte der Reactionsdauer, ebenso auch bei der vorhergehenden Zusammenstellung l. c. pag. 1539, Serie (a) und (b). (Beiläufig sei hier noch ein daselbst stehender Fehler corrigirt, l. c. p. 1539, Zeile 24 von oben muss heissen: »unter e steht das arith-

metische Mittel von (a) und (c), anstatt von (a) und (e)«). Mit Lactose habe ich damals keine Bestimmungen durchgeführt, hingegen mit Mischungen gleicher Theile Lactose und Dextrose (Invertmilchzucker), l. c. pag. 1541. Weil ich dort noch nicht eine Vergleichung von Lactose und Dextrose beabsichtigte, so sind die betreffenden Serien nicht in ein und derselben Versuchsgruppe enthalten und gleichzeitig durchgeführt worden; da jedoch die für Gruppe I und II innegehaltene Temperatur dieselbe ist, so ist die Vergleichung von (c) Gruppe II, l. c. pag. 1540, und (b) Gruppe III zulässig und es zeigt sich, dass, wenn ein Theil der Dextrose durch Lactose ersetzt ist, die Reaction länger dauert (nach 51 Stunden waren durch Dextrose 50 pCt. Cuprid reducirt, durch die Mischung von Dextrose und Lactose nur 31 pCt.). Seither unternommene Bestimmungen betreffen zwar nicht durchaus dextrosefreie Lactose, dennoch lässt sich aus den Versuchsergebnissen ganz unzweifelhaft entnehmen, dass Lactose langsamer reducirt als Dextrose, und da das betreffende Verhalten von Dextrose zu Lävulose schon festgestellt ist, ergiebt sich die Reihenfolge für die Einwirkungsgeschwindigkeit auf alkalische Kupferlösung Lävulose > Dextrose > Lactose. In folgender Zusammenstellung von Parallelserien sind ausser reiner Dextrose Mischungen von Dextrose und Lactose in den beigeschriebenen Verhältnissen angewendet worden, die Versuchstemperatur war 12.5°.

Stunden	$^{6}/_{6}$ Dextrose	$^{4}/_{6}$ Dextrose $^{2}/_{6}$ Lactose	$^{3}/_{6}$ Dextrose $^{3}/_{6}$ Lactose	$^{2}/_{6}$ Dextrose $^{4}/_{6}$ Lactose	I. Milchzucker	II. Maltose
7	4.81	4.19	3.74	3.00	3.62	7.11
16	12.73	10.83	9.62	7.71	9.57	16.82
34	27.79	23.03	20.59	13.55	20.79	33.58
83	53.44	45.34	42.01	32.14	41.08	58.59
153	74.40	65.65	63.37	52.06	60.29	74.88
253	87.81	82.09	80.91	69.84	75.46	84.85
328	93.12	89.06	88.74	78.44	82.69	88.06
400	96.19	93.43	93.58	84.92	87.44	90.37
534	98.20	96.61	96.92	90.14	91.39	92.31

2. Biosen.

Von diesen konnte ich bei gewöhnlicher Temperatur nur Maltobiose und Lactobiose vergleichen. Schon Soxhlet bemerkt, dass Fehling'sche Kupferlösung die Maltobiose schneller zersetzt als den Milchzucker, in Uebereinstimmung damit sind die Versuchswerthe in

Serie I und II vorstehender Zusammenstellung. Demnach ist die Reihenfolge für Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden Biosen: Maltobiose > Lactobiose >. Saccharobiose wird erst bei höherer Temperatur allmählich zersetzt, wo die Zersetzung der beiden anderen s. Z. schon momentan ist.

In einer früheren Mittheilung[1]) glaubte ich zwischen Reductionsvermögen der Glycosen gegen Fehling'sche Lösung und der Reductionsgeschwindigkeit einen Parallelismus nachweisen zu können, sei es, dass die Ungleichheit im Reductionsvermögen allein und direct mit der Natur der Glycosen selbst zusammenhänge, sei es, dass nur ein indirecter Zusammenhang bestehe, den ich weiter oben hervorgehoben habe, nämlich der geringere oder grössere Betrag von durch Alkali reductionsunfähig gemachter Glycose entweder als Folge einer speciellen Wirkung oder nur als Folge des Zeitgewinns, was eben auch wieder im Connex mit der Affinität der Glycosen zum Sauerstoff des Kupferoxydes stände. Nachdem ich nun aber seither bei Herbeiziehung der Lactose in die Untersuchungsreihe auf Widersprüche gestossen bin, indem für Reductionsvermögen die Reihenfolge Dextrose > Lactose > Lävulose und für Reductionsgeschwindigkeit Lactose < Dextrose < Lävulose sich ergab, also Lactose nicht beide Male in den Vergleichsreihen die Mitte innehält, so muss ich von dieser Inbeziehungbringung, nämlich des Reductionsvermögens mit der Reductionsgeschwindigkeit, vorläufig abstehn, oder wenigstens von der Möglichkeit des Nachweises einer gesetzmässigen Beziehung für diese etwas complicirten Reactionen, indem in Folge von Complicationen der gesetzmässige Zusammenhang aus den Versuchsergebnissen nicht rein hervortritt, da letztere möglicherweise nicht unter den richtigen Vergleichsbedingungen, z. B. der Temperatur oder des Mischungsverhältnisses, gewonnen wurden. Noch vermehrt sind diese Complicationen bei den Biosen aus denselben Gründen, die anlässlich der weiter oben besprochenen Einwirkungen von Säuren und Basen angeführt wurden.

IV. Ergebnisse von Bestimmungen über Birotationsrückgangsgeschwindigkeit von Lactose und Dextrose.

Zu den schon vor längerer Zeit ausgeführten Bestimmungen mit Dextrose und Milchzucker nahm ich neulich noch Lactose hinzu und Gemische beider (Invertmilchzucker). In Serie (1) nachstehender Zusammenstellung sind die mit einer aus Alkohol umkrystallisirten Lactose erhaltenen Werthe für $a = \frac{\log u_0 - \log u}{t \log e}$ bei der Temperatur von 13° enthalten.

[1]) Diese Berichte XVII, 1542.

Serie (2α) enthält die Werthe a für die Temperatur 13^0 von einer nur durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Lactose. Serie (2β) ist die gleichzeitig mit (2α) durchgeführte Parallelserie mit Dextrose. Ebenso sind (3α) und (3β) Parallelserien mit Lactose und Dextrose bei der Temperatur von 14^0. Der Zuckergehalt betrug circa 13 pCt.

(1)		(2α)		(2β)		(3α)		(3β)	
Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a	Zeit	log a
Min.		Min.		Min.		Min.		Min.	
5	$\bar{3}.971$	3	$\bar{3}.924$	6	$\bar{3}.983$	3	$\bar{2}.121$	7	$\bar{2}.175$
14	$\bar{2}.184$	7	$\bar{3}.856$	17	$\bar{2}.051$	11	$\bar{2}.016$	15	$\bar{3}.957$
28	$\bar{2}.049$	13	$\bar{2}.085$	53	$\bar{2}.008$	32	$\bar{2}.028$	38	$\bar{3}.949$
63	$\bar{2}.075$	39	$\bar{3}.948$	99	$\bar{2}.017$	54	$\bar{2}.020$	83	$\bar{3}.896$
118	$\bar{2}.046$	66	$\bar{3}.998$	197	$\bar{2}.004$	103	$\bar{3}.948$	171	$\bar{3}.865$
194	$\bar{3}.979$	118	$\bar{3}.968$	240	$\bar{2}.041$	186	$\bar{3}.905$	250	$\bar{3}.865$
263	$\bar{2}.065$	190	$\bar{3}.960$	352	$\bar{2}.052$	258	$\bar{3}.889$	316	$\bar{3}.876$
482	$\bar{3}.964$	202	$\bar{2}.059$	—	—	333	$\bar{3}.857$	409	$\bar{3}.890$
—	—	386	$\bar{3}.913$	—	—	418	$\bar{3}.837$	532	$\bar{3}.913$
—	—	—	—	—	—	548	$\bar{3}.746$	—	—
—	—	—	—	—	—	658	$\bar{3}.685$	—	—

Wie ersichtlich, sind in den 2 Paar Parallelserien die Werthe für Constante a bei Lactose nicht so nahe unter sich zusammenstimmend wie bei Dextrose, sondern nehmen im Verlaufe der Reaction stetig ein wenig ab, eine Erscheinung, wie sie sich für die Einwirkung von Alkalien auf Gemische von Dextrose und Lävulose oder auch Dextrose und Lactose ergab. Für beide Vorgänge ist der Grund der Gleiche, nämlich, wie bereits oben angegeben, der ungleiche numerische Werth der Geschwindigkeitsconstanten zweier nach gleicher Geschwindigkeitsgleichung verlaufenden Reactionen. Der Birotationsrückgang der Dextrose ist ein wenig schneller als der der Lactose. Die Abnahme der Geschwindigkeitsconstante der anfänglich für rein gehaltenen Lactose liess mich daher auf eine von der Darstellung herrührende Verunreinigung durch Dextrose schliessen, worauf überdies auch noch der Endrotationswerth im Vergleich zu dem titrimetrischen hinwies.

Ob die krystallisirte Lävulose schon auf Birotation untersucht worden ist, darüber fand ich keine Angaben, an der zähflüssigen Form nahm ich keine übernormale Rotation wahr, obschon durch rasches Zusammenreiben mit Sand und Schnellfiltriren die Herstellung einer klaren Lösung in ebenso kurzer Zeit gelang, wie mit der fein pulverisirten Dextrose und Lactose.

597. G. Neumann: Zwei Apparate zur Extraction mit Flüssigkeiten aus Lösungen.

(Eingegangen am 12. November.)

Als ich jüngst damit beschäftigt war, aus der wässrigen Lösung von Gemischen eine in Aether ziemlich schwerlösliche Verbindung mit Aether auszuschütteln, veranlasste mich die Beschwerlichkeit der Arbeit und der Zeitverlust, welchen diese mit sich brachte, es zu versuchen, mir den Auszug mit Hilfe eines continuirlich wirkenden Extractionsapparates zu verschaffen. Der einzige mir bekannte Apparat zur Extraction einer Verbindung mit einem flüssigen Medium aus einem in Wasser gelösten Gemisch von Substanzen ist der von H. Schwarz[1]) angegebene. Dieser sonst sehr empfehlenswerte Apparat scheint mir wegen seiner leichten Zerbrechlichkeit und wegen der Unzuträglichkeiten, die die vorhandenen Quecksilberverschlüsse mit sich bringen, nicht besonders vortheilhaft. Ich construirte deshalb einen stabileren und schnell wirkenden Apparat, den ich sub 1 (Fig. 1) beschreiben werde. Da die Verbindung, welche ich aus der wässrigen Lösung mit Aether zu extrahiren hatte, in heissem Aether leichter löslich war als in kaltem, so lag mir daran, einen Apparat zu construiren, der diesem Vortheil bei der Extraction Rechnung trüge. Ich werde ihn sub 2 (Fig. 2) anführen.

1. Mit Hilfe eines durch das Rohr *a* (Fig. 1)[2]) mit Dampf gespeisten Wasserbades von constantem Niveau bringt man das Extractionsmittel, angenommen es sei Aether, im Kolben *B* zum Sieden. Der Aetherdampf tritt durch die Röhre *c*, welche in dem dreifach tubulirten Cylinder *D* nicht ganz den Boden erreicht, in die zu extrahirende wässrige Lösung. Der entstehende Extract sammelt sich auf dieser wässrigen Lösung; der aus der angesammelten Extractschichte verdunstende Aether wird in dem Liebig'schen Kühler *E* wieder verflüssigt und fliesst zurück. Hat der mit dem Extraktivstoff beladene Aether die höchste Stelle des Rohres *f* erreicht, so wirkt dieses als Heber und führt den Extract und den Aether wieder in den Kolben *B* zurück, wo der extrahirte Stoff bleibt, der Aether dagegen von Neuem seine Thätigkeit beginnt. Der Scheidetrichter *g* dient zum Zulassen der zu extrahirenden Flüssigkeit. Der Hahn *h* gestattet die extractfreie Flüssigkeit abzulassen.

---

[1]) Fresenius, diese Berichte XVII, 369.

[2]) Dieser sowie der sub 2 beschriebene Apparat sind auf meine Veranlassung von Herren Leppin & Masche, Berlin, Alte Jakobstr. 83 angefertigt worden.

Fig. 1.

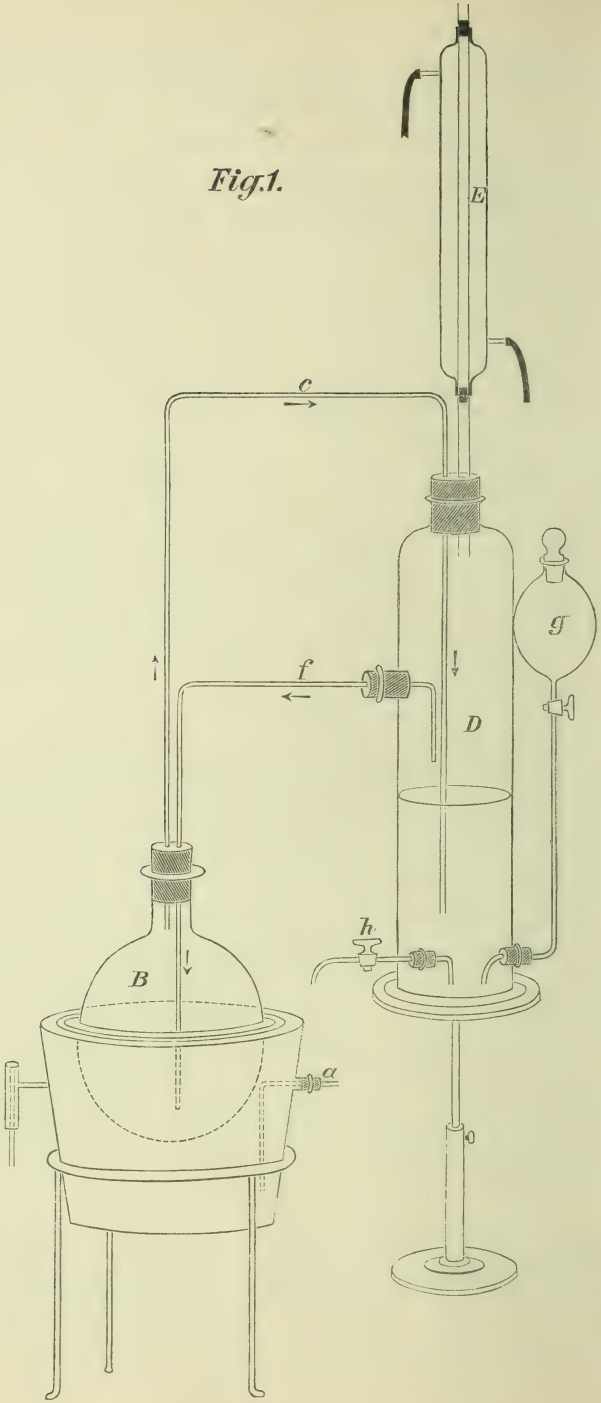
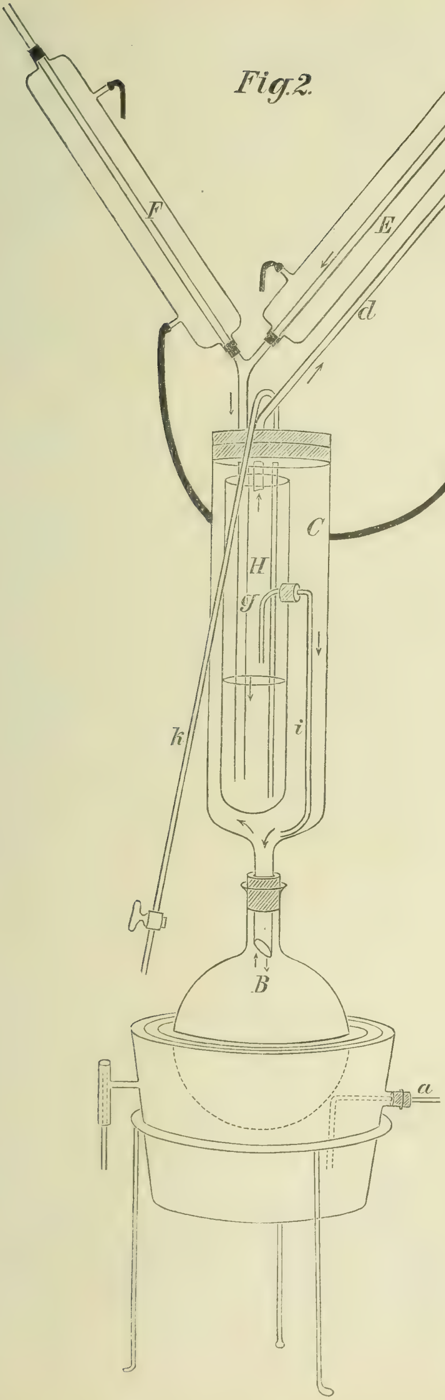


Fig. 2.



2. Auch bei diesem Apparat wird die Extractionsflüssigkeit im Kolben *B* (Fig. 2) mit Hilfe eines durch das Rohr *a* mit Dampf geheizten Wasserbades mit constantem Niveau erwärmt. Der Dampf tritt in den weiten Cylinder *C*, von hier durch die Röhre *d* in den Kühler *E*. Ist der Aether durch diesen nicht vollständig condensirt, so geschieht es im Kühler *F*. Der condensirte Aether sammelt sich im Rohre *g* an, aus welchem er, sobald die Aethersäule genügend hoch ist, durch die im tubulirten Cylinder *H* befindliche, warme, zu extrahirende Flüssigkeit gedrängt wird. Der Extract sammelt sich auf dieser Lösung an und fliesst, sobald *i* als Heber wirken kann, in die Flasche *B* zurück. Ist die Flüssigkeit in *H* vollständig extrahirt, so lässt man sie durch den Heber *k* ab; neue Lösung wird am besten durch den Kühler *F* eingeführt.

Bekanntlich ist das Dichten von Korken, die Gefässe mit heissem Aether, Benzol etc. verschliessen, sehr schwierig. Durch Gummistopfen dürfen die Korken nicht ersetzt werden, da diese angegriffen werden. Für das beste Mittel zum Dichten von Korken unter oben genannten Umständen halte ich belichtete Chromgelatine. Chromgelatine wird bekanntlich, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, gegerbt, d. h. in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich. Man bestreiche deshalb die zu dichtenden Stellen der beschriebenen Apparate mit Hilfe eines Pinsels mit Chromgelatine und setze sie zwei Tage lang dem Lichte aus. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Theilen Gelatine in 52 Theilen kochenden Wassers, Filtriren und Zusatz von 1 Theil Ammoniumdichromat. Die hiermit gedichteten Stellen schliessen absolut.

Berlin, anorganisches Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

598. Hermann Kaemmerer: Neue Darstellungsweise des Stickoxydes.

[Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Industrieschule zu Nürnberg.]
(Eingegangen am 25. November.)

Stickoxyd stellt man allgemein durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Kupfer, gewöhnlich in einem mit Trichter- und Gasableitungsrohr versehenen Kolben dar. Diese Art der Darstellung bedingt eine sehr ungleichmässige Entwickelung des Gases, da sich dieses unmittelbar nach jedesmaligem Zugiessen der Säure überaus heftig und bald nachher sehr träge entwickelt. Nach kurzer Dauer der Entwickelung muss diese durch Erwärmen unterstützt werden,

was mittelst Wasserbades zu geschehen pflegt, und fortdauernd wird die Aufmerksamkeit des Experimentirenden durch den Apparat in Anspruch genommen.

Diese und andere Misslichkeiten, wie das leicht eintretende Aufschäumen oder das Uebersteigen aus dem Trichterrohre vermeide ich durch eine andere nicht kostspieligere Darstellungsweise, welche sich insbesondere für Vorlesungszwecke eignet.

Der Entwickelungsapparat gleicht den von mir beschriebenen Apparaten zur Darstellung von Chlor, Salzsäure und Ammoniak [1]) und besteht aus einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche, auf deren einen Hals ein Tropftrichter aufgesetzt ist, während der zweite Hals entweder ein Gasableitungsrohr oder, wenn das Gas zugleich einer Reinigung unterworfen werden soll, ein birnförmiges oder cylindrisches Glasgefäss trägt, dessen Bimssteinfüllung dem austretenden Gase mitgerissene Tropfen der Entwickelungsflüssigkeit entzieht und dasselbe fast vollständig trocknet. Weitere Hilfsapparate erscheinen nur behufs völliger Trocknung nothwendig, und dienen zu diesem Zwecke passend einige Schwefelsäure enthaltende Waschflaschen.

Die Woulff'sche Flasche füllt man zunächst locker mit Streifen dünnen Kupferbleches und dann zu einem Drittel mit in der Kälte gesättigter Natriumnitratlösung. Je nachdem man eine stärkere oder schwächere Gasentwickelung wünscht, lässt man aus dem Tropftrichter concentrirte Schwefelsäure mehr oder minder rasch in die also beschickte Flasche tropfen. Die Entwickelung des Gases beginnt alsbald und selbstverständlich ist das Gas anfänglich roth gefärbt, doch verschwindet die rothe Färbung, den Dimensionen des Apparates entsprechend, rasch, und man erhält bald, ohne erwärmen zu müssen, einen regelmässigen, starken Strom farblosen Stickoxydgases. Nach stundenlang fortdauernder Entwicklung macht sich wohl in Folge der starken Erwärmung öfters wiederum eine schwache Färbung des Gases bemerklich. Beim Auffangen über Wasser erhält man indess das Gas, wie bekannt, stets völlig farblos. Der starken Erwärmung wegen darf man den Apparat nicht direct auf Eisen- oder Steinplatten stellen, sondern man legt demselben zweckmässig eine dicke Kautschukplatte unter. Um grossen Druck beim Einleiten des Gases in hohe, mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gefüllte Glasgefässe, wie beispielsweise bei Ausführung des Bruyland'schen oder des dem gleichen Zwecke dienenden Heumann'schen Apparates, überwinden zu können, setzt man in die obere Oeffnung des Tropftrichters eine rechtwinklig gebogene Glasröhre und auf den Bimssteinthurm eine T-Röhre von gleicher Höhe und verbindet beide Röhren durch Kautschuk. Der eine Schenkel des T-Rohres dient zur Ableitung des Gases, während

[1]) Diese Berichte IX, 1548.

durch den anderen Schenkel der dem sich entwickelnden Gase entgegenwirkende Druck auch auf die Schwefelsäure ausgeübt und dadurch paralysirt wird.

Zuweilen bemerkt man bei Beginn der Entwickelung an den oberen Wänden des Tropftrichters das Auftreten breiter Ringe von eisblumenartigen Krystallen der Nitroschwefelsäure, die aber bald wieder verschwinden.

Als zweckmässige Dimensionen für Vorlesungsapparate empfiehlt sich eine Woulff'sche Flasche von 2 L Inhalt und ein 500 ccm fassender Tropftrichter mit langem Rohransatz. Bei mässig starkem Gange der Entwickelung liefert ein Apparat von dieser Grösse einen Liter Stickoxydgas in etwa 5 Minuten.

---

599. Heinrich Kiliani: Ueber das Cyanhydrin der Lävulose.

(Eingegangen am 23. Novbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

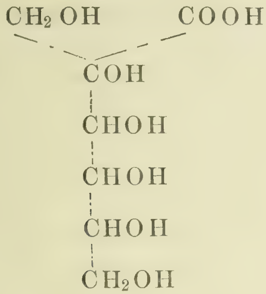
Während bei der Oxydation der Dextrose durch verdünnte Salpetersäure oder durch Halogene sehr leicht und in grosser Menge Verbindungen entstehen, deren Molekül noch 6 Kohlenstoffatome mit einander verkettet enthält, liefert die Lävulose unter gleichen Bedingungen Körper mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte (Glycolsäure und inactive Weinsäure). Die Oxydation veranlasst also hier sofort eine Spaltung des Moleküls, eine Thatsache, welche darauf hindeutet, dass die Lävulose ein Keton ist.[1] Berücksichtigt man ferner die Thatsache, dass die Lävulose durch nascirenden Wasserstoff in Mannit verwandelt wird[2], also eine normale Kohlenstoffkette enthält, so kommt man zu dem Schlusse, dass der Lävulose eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zugesprochen werden muss:

I.	II.
CH_2OH	CH_2OH
⁞	⁞
CO	$CHOH$
⁞	⁞
$CHOH$	CO
⁞	⁞
$CHOH$	$COOH$
⁞	⁞
$CHOH$	$CHOH$
⁞	⁞
CH_2OH	CH_2OH

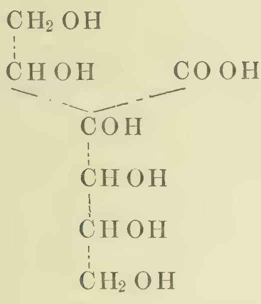
[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 190.

[2]) Krusemann, diese Berichte IX, 1465.

Man durfte nun hoffen, die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel sicher beweisen zu können, wenn es gelingen würde, an das Ketonradical der Lävulose Blausäure anzulagern und das gebildete Cyanhydrin in die entsprechende Carbonsäure umzuwandeln. Denn die aus der obigen Verbindung I entstehende Carbonsäure



musste bei möglichst weit getriebener Reduction durch concentrirte Jodwasserstoffsäure Methylbutylessigsäure, die aus II gebildete Carbonsäure



dagegen unter gleichen Bedingungen Aethylpropylessigsäure liefern. Von den beiden Heptylsäuren, deren Gewinnung und Identificirung demnach das Endziel dieser Untersuchung bildet, ist die erstere, die Methylbutylessigsäure, von Hecht eingehend untersucht und beschrieben worden[1]), während die zweite, die bisher nicht bekannte Aethylpropylessigsäure, auf dem Wege der Acetessigestersynthese ohne Schwierigkeit dargestellbar sein musste.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich die Einwirkung von Blausäure auf Lävulose untersucht. Indem ich in den folgenden Blättern die bisher erhaltenen Resultate mittheile, bemerke ich zugleich, dass ich auch bereits das Verhalten von Dextrose und Galac-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 309.

tose zu Cyanwasserstoffsäure zu studiren begonnen habe, und dass wenigstens für die erstere Zuckerart die Bildung eines Cyanhydrins sicher constatirt ist.[1])

Darstellung des Lävulosecyanhydrins.

Die zu den Versuchen benutzte Lävulose wurde aus Inulin in folgender Weise dargestellt:

50g Inulin wurden in einem Kolben mit 150g Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) übergossen und 8 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde die Schwefelsäure genau durch Barytwasser gefällt, das Filtrat zu dünnem Syrup verdampft, dieser mit dem 5—6 fachen Volumen 92 procentigen Alkohols vermischt und die so erhaltene trübe Lösung in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Es hatte sich dann ein voluminöser, brauner Bodensatz gebildet, von welchem die alkoholische Lösung durch Filtriren getrennt wurde. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung verbleibende rothe Syrup wurde schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Umrühren desselben nur mehr wenige Blasen von Alkoholdampf aufstiegen.

Fügt man nun zu einer abgewogenen Menge dieses in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen schwer flüssigen Syrups die berechnete Menge einer mässig concentrirten Blausäure[2]), verschliesst dann den Kolben luftdicht und schüttelt um, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, nach wenigen Minuten aber eine völlig homogene Mischung. Diese lässt man bei Zimmertemperatur ruhig stehen. Nach circa 24 Stunden zeigen sich in derselben die ersten Krystallwarzen, deren Menge dann rasch zunimmt, so dass nach weiteren 24 Stunden in der Regel der ganze Kolbeninhalt in eine weiche Krystallmasse, bestehend aus seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln von mehreren Centimetern Länge, verwandelt erscheint. Man lässt hierauf die Mischung noch stehen, bis der Krystallkuchen von den Gefässwänden

---

[1]) Nach Schützenberger (Bull. soc. chim. 1881, II, 144) entsteht beim Erhitzen von Invertzucker mit Blausäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° das Ammonsalz einer »Glucosecarbonsäure« $C_7H_{14}O_8$. Die so gewonnene amorphe Substanz wird aber jedenfalls ein Gemenge von mindestens 2 verschiedenen Körpern gewesen sein.

[2]) Ich benutzte zu meinen Versuchen direct das Destillat, welches ich erhielt, als 500 g krystallisirtes Blutlaugensalz mit einem Gemenge von 350 g engl. Schwefelsäure und 700 g Wasser erhitzt wurden, bis sich im Kühler keine ölig abfliessenden Streifen mehr zeigten. 1 ccm des Destillates enthielt in einem Falle 0.4648 g, in einem zweiten 0.4263 g Blausäure.

sich loszulösen beginnt d. h. bis zwischen Kuchen und Glas Luftblasen sichtbar werden. Sobald diese Erscheinung eintritt, was meist am 3. oder 4. Tage nach erfolgter Mischung der Fall ist, übergiesst man die Masse mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols, zertheilt den Kuchen möglichst mit einem Glasstabe und schüttelt kräftig um, bis alle Klumpen, die sich anfangs gebildet haben, völlig zertheilt sind und die ungelöst bleibenden Krystalle rein weiss erscheinen. Die letzteren können durch Absaugen und darauf folgendes Nachwaschen mit absolutem Alkohol leicht von der gelben, alkoholischen Lösung befreit werden. Sie bestehen bei genauem Einhalten obiger Vorschrift aus dem reinen Cyanhydrin der Lävulose: [1])

0.2842 g der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten bei 15° C. und 710 mm Druck 17 ccm oder 0.01857 g Stickstoff.

Ber. für $C_7H_{13}O_6N$		Gefunden
N	6.76	6.54 pCt.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen erweicht die Substanz allmählich zwischen 100 und 105° unter starker Gelb- oder Braun-Färbung. In Wasser ist dieselbe sehr leicht, in absolutem Alkohol und in Aether dagegen gar nicht löslich. Verdunstet man die wässrige Lösung möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure, so scheidet sich das Cyanhydrin wieder in Form von kleinen, farblosen Nadeln oder Prismen ab. Die Analyse einer derartig umkrystallisirten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.1889 g lieferten 0.2824 g Kohlensäure und 0.1128 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{13}O_6N$		Gefunden
C	40.58	40.76 pCt.
H	6.28	6.61 »

Lässt man dagegen die Lösung freiwillig verdunsten oder dampft man dieselbe direct ein, so erhält man in der Regel keine Krystallisation mehr; das Cyanhydrin ist in eine amorphe Verbindung umgewandelt worden, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Der gleiche Process findet offenbar statt, wenn man das Rohproduct zu lange stehen lässt, d. h. nicht im richtigen Momente verarbeitet. Es ist mir wiederholt vorgekommen, dass der ganze Krystallkuchen über Nacht verschwunden und an seine Stelle ein dunkelrother, selbstverständlich nicht mehr brauchbarer Syrup getreten war.

Im trocknen Zustande scheint das völlig reine Cyanhydrin nach meinen bisherigen Beobachtungen absolut luftbeständig zu sein.

[1]) Ich gewann so aus 50 g Inulin 20 g reines Cyanhydrin.

Ueberführung des Cyanhydrins in die entsprechende Carbonsäure und Reduction der letzteren.

Uebergiesst man das reine, über Schwefelsäure getrocknete Lävulosecyanhydrin[1]) mit der doppelten Gewichtsmenge rauchender Salzsäure, so löst sich dasselbe langsam auf, die Lösung wird schwach gelb, und nach $1\frac{1}{2}$—2 Stunden beginnt eine Ausscheidung von Salmiakkrystallen, die in ziemlich kurzer Zeit beendigt ist. Behufs Gewinnung der gleichzeitig entstandenen Carbonsäure trennte ich die gelbe, syrupöse Lösung vom Salmiak durch Absaugen und Nachwaschen mit möglichst wenig absolutem Alkohol, wobei in das zur Aufnahme des Syrups bestimmte Gefäss vorher etwas Wasser gegeben wurde, um eine etwaige Esterbildung, welche, wie es scheint, sehr leicht erfolgt, zu verhüten. Hierauf wurde die Lösung der Säure stark mit Wasser verdünnt, das Chlor durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd völlig entfernt und die filtrirte Lösung, welche jetzt neben der freien Carbonsäure auch deren Ammonsalz enthält, eingedampft. Leider haben alle Versuche, die freie Säure oder irgend eines ihrer Salze zum Krystallisiren zu bringen, bisher nur negative Resultate ergeben. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, dass es sehr schwer ist, das Ammoniak aus jenem Gemenge völlig auszutreiben, ohne eine theilweise Zersetzung der gegen überschüssiges Alkali äusserst empfindlichen Säure zu veranlassen. Dass jedoch wirklich die gesuchte Säure gebildet wurde, geht unzweifelhaft hervor aus dem Verhalten des syrupösen Gemenges von Säure und Ammonsalz zu concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Der aus 15 g Lävulosecyanhydrin in der beschriebenen Weise dargestellte Syrup wurde mit 200 g concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 5 g rothem Phosphor am Rückflusskühler gekocht. Alsbald nach Beginn des Kochens zeigte sich im Kühler eine reichliche Menge eines farblosen Oeles. Nach $2\frac{1}{2}$stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch schweflige Säure entfärbt, filtrirt, mit festem kohlensauren Kalium neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Durch diesen wurden 5 g eines gelb gefärbten, schwach jodhaltigen Oeles extrahirt, welches behufs Entfernung des Jods mit Zink und Salzsäure digerirt, dann abermals mittelst Aether isolirt und mit ausgeglühter Potasche getrocknet wurde. Bei der darauffolgenden Destillation ging das jetzt farblose, neutral reagirende Oel grösstentheils bei 220° (corr. für 760 mm) über. Dasselbe erstarrte nicht in einer Kältemischung; seine Analyse ergab die einem Heptolacton entsprechenden Zahlen:

---

[1]) Es ist nicht zweckmässig, mehr als 5 g in einer Portion zu verarbeiten.

0.227 g Substanz lieferten 0.5449 g Kohlensäure und 0.1925 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{12}O_2$		Gefunden
C	65.62	65.46 pCt.
H	9.37	9.43 »

Sonach verhält sich die aus dem Cyanhydrin gewonnene Carbonsäure ähnlich wie die Gluconsäure[1]): Sie wird durch Jodwasserstoffsäure zunächst zu dem entsprechenden Lacton reducirt. Der von mir beobachtete Siedepunkt des letzteren, sowie die Unfähigkeit, bei niederer Temperatur zu erstarren, kommt auch dem von Fittig und Young[2]) dargestellten α-Aethylvalerolacton zu. Doch ist dies natürlich noch kein Beweis für die Identität beider Verbindungen; das zweite, für diese Untersuchung in Frage kommende Lacton, das bis jetzt nicht bekannte α-Methylcaprolacton, kann ja ebenfalls jene beiden Eigenschaften besitzen.

Um die entsprechende Heptylsäure zu gewinnen, erhitzte ich 5 g des rohen, jodhaltigen Lactons mit 40 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 2 g rothem Phosphor $7^1/_2$ Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180°. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine geringe Menge eines mit bläulicher Farbe brennenden Gases; die Jodwasserstoffsäure war farblos geworden, auf derselben befand sich ziemlich viel farbloses Oel. Bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasserdampf ging anfangs ein neutral reagirendes, in Wasser untersinkendes Oel von unangenehmem Geruch über, dann kam aber bald und zwar in weit grösserer Menge ein stark sauer reagirendes, auf der Oberfläche schwimmendes Oel. Das Destillat wurde zunächst mit Kalilauge genau neutralisirt und mit Aether geschüttelt, um jenes neutrale Oel und etwa unverändert gebliebenes Lacton zu entfernen, dann mit Salzsäure angesäuert und abermals mit Aether behandelt, um die gesuchte Heptylsäure zu isoliren. Beim Verdunsten des Aethers verblieb ein farbloses Oel, welches zuerst durch Natriumsulfat, schliesslich durch Phosphorpentoxyd entwässert und destillirt wurde. Die Hauptmenge der Säure ging bei 209.6° (corr. für 760 mm) über; dieselbe erstarrt nicht in einer Kältemischung, kann also nicht identisch sein mit der normalen Heptylsäure, woraus sich wieder der Schluss ergiebt, dass die Lävulose keinenfalls als Aldehyd des Mannits anzusehen ist. Bis jetzt habe ich nur das Kalksalz der Säure untersuchen können. Zur Darstellung desselben wurde die Säure mit der 30 fachen Menge Wasser und kohlensaurem Kalk versetzt und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 12 Stunden

[1]) Diese Berichte XVII, 1300.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 38.

war alles Oel verschwunden und zur vollständigen Neutralisation der Lösung wurde nur noch sehr wenig Kalkwasser verbraucht. Die vom überschüssigen, hohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung liess ich im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz krystallisirt sehr leicht in ziemlich langen Nadeln, welche zu Krusten vereinigt zuerst an den Rändern aus der Flüssigkeit herauswachsen, dann deren Oberfläche bedecken und schliesslich auch innerhalb derselben anschiessen. Das ausgeschiedene Salz wurde möglist rasch trocken gepresst und analysirt, die Mutterlauge zu einer Löslichkeitsbestimmung benutzt:

I. 0.2052 g Salz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0524 g oder 25.5 pCt. Wasser. Berechnet für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$ 26.6 pCt. Wasser, für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 5H_2O$ 23.2 pCt. Wasser.

II. 0.1498 g des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.0282 g Calciumoxyd.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$	Gefunden
CaO	18.79	18.82 pCt.

III. 1.4482 g der von den Krystallen abfiltrirten Lösung hinterliessen beim Eindampfen und Glühen des Rückstandes 0.0198 g Calciumoxyd entsprechend 0.1053 g $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$; also lösen 100 Theile Wasser von 17.5° C. 7.8 Theile wasserfreies Salz.

Die Resultate stimmen nun nicht überein mit der Beschreibung, welche Hecht von dem Kalksalze der Methylbutylessigsäure giebt, was darauf hindeuten würde, dass die von mir erhaltene Heptylsäure mit Aethylpropylessigsäure identisch ist. Ich habe nun bereits von letzterer Säure eine grössere Quantität auf synthetischem Wege dargestellt, ausserdem hatte Hr. Prof. Hecht die Güte, mir eine Probe seiner Methylbutylessigsäure zur Verfügung zu stellen, so dass ich in der nächsten Zeit im Stande sein werde, die drei auf verschiedenen Wegen gewonnenen Heptylsäuren direct mit einander zu vergleichen, um sicheren Aufschluss über die Constitution der aus dem Cyanhydrin der Lävulose dargestellten Säure und damit auch über die Constitution der Lävulose selbst zu erhalten.

München, im November 1885.

600. Ad. Claus und P. Fr. Müller: Ueber β-Dichlornaphtochinon und die Constitution des ε-Dichlornaphtalins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Schon bei den Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dehne (diese Berichte XV, 319) über die Oxydation des ε-Dichlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure ausführte, hatten wir beobachtet, dass neben der Monochlorphtalsäure (Schmp. 148° C.), welche bei dieser Reaction als Hauptproduct entsteht, in der Regel geringe Mengen eines intensiv gelben Körpers gebildet werden. — Wir haben diese Verbindung als ein neues Dichlornaphtochinon erkannt und gefunden, dass es in reichlicherer Ausbeute erhalten wird, wenn man die Oxydation mittelst Chromsäure, am besten in Eisessiglösung, ausführt. Allerdings eine glatte Ueberführung des ε-Dichlornaphtalins in dieses Oxydationsproduct gelingt nach unseren Erfahrungen auch auf diesem Wege nicht, denn wenn man die für die Reaction sich berechnende Menge von Chromsäure verwendet, so wird immer ein Theil weiter zu Chlorphtalsäure oxydirt, während ein Theil des Dichlornaphtalins unverändert bleibt, und wenn man einen Ueberschuss von Chromsäure verwendet, so wird viel Chlorphtalsäure gebildet, ohne dass alles Dichlornaphtalin oxydirt wird. Man erhält also stets nach beendigter Reaction beim Fällen der Eisessiglösung mit Wasser — wobei die Chlorphtalsäure gelöst bleibt — ein Gemenge von Dichlorchinon und Dichlornaphtalin ausgeschieden, und es ist eine ziemlich umständliche Arbeit, daraus das erstere im reinen Zustand zu isoliren. Noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform oder Eisessig führt nicht zum Ziel: Beide Körper krystallisiren immer zusammen aus. Nur Benzol und Ligroïn gestatten eine partielle Trennung, insofern in ihnen das Chinon etwas leichter löslich ist, als das Dichlornaphtalin, und erst durch fractionirtes Sublimiren des durch Krystallisation aus den letzteren Lösungsmitteln möglichst gereinigten Präparates gelang es uns, das β-Dichlornaphtochinon in reinem Zustand zu erhalten; dabei sublimirt das Dichlornaphtalin etwa zwischen 115—120° C., das Chinon zwischen 125—130° C. — Das reine β-Dichlornaphtochinon bildet, sowohl aus den verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirt, wie in sublimirter Form feine, intensiv gelb gefärbte Nadeln, die den Präparaten des α-Dichlornaphtalins sehr ähnlich sehen, aber constant bei 148—149° C. (uncorr.) schmelzen. Sie sublimiren vollkommen unzersetzt, und ihre Reinheit (von Dichlorhydrin) giebt sich durch ihre vollständige Löslichkeit in Kali-

lauge (mit intensiv rother Farbe) zu erkennen. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_4Cl_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	52.86	52.54	52.6	pCt.
H	1.76	2.12	2.2	»
Cl	31.45	31.75	—	»

Seinen Eigenschaften nach ist das β-Dichlornaphtochinon unzweifelhaft ein α-Naphtochinon, und da für seine Entstehung bei der Oxydation des ε-Dichlornaphtalins kein Chloratom eliminirt worden ist, so folgt daraus wohl mit aller Sicherheit, dass im ε-Dichlornaphtalin keines der Chloratome in α-Stellung steht — und da ferner durch die Entstehung von Monochlorphtalsäure aus dem Dichlornaphtalin mit gleicher Sicherheit bewiesen ist, dass in dem letzteren die beiden Chloratome auf die beiden Seiten des Naphtalinkerns vertheilt sind, so folgt mit nothwendiger Consequenz für die beiden Chloratome im ε-Dichlornaphtalin sowohl, wie im β-Dichlornaphtochinon die Stellung $\beta = \beta$, wobei allerdings die Frage, ob $\beta^{I} = \beta^{I}$ oder $\beta^{I} = \beta^{II}$, noch unentschieden gelassen werden muss. — Für die sog. Schäffer'sche β-Naphtolsulfonsäure, aus welcher wir das ε-Dichlornaphtalin dargestellt haben, leitet sich also auch aus diesen Thatsachen wenigstens soviel mit Sicherheit ab, dass bei ihrer Bildung die Sulfonirung des β-Naphtols auf der nicht hydroxylirten Seite des Naphtalinkerns in einer der β-Stellungen stattgefunden hat.

Durch Kochen mit Alkalien, am schnellsten in alkoholischer Lösung, wird dem β-Dichlornaphtochinon leicht ein Chloratom entzogen, indem sich das entsprechende, intensiv roth gefärbte Alkalisalz des β-Oxychlornaphtochinons bildet. Bei einer quantitativen Bestimmung des bei der Reaction aus der organischen Verbindung ausgetretenen Chlors wurden gefunden:

15.60 pCt. Cl,

während die Umsetzungsgleichung:

$$C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2KOH = KCl + C_{10}H_4ClO_2 . OK + H_2O,$$

15.65 pCt. Cl in KCl übergeführt berechnen lässt.

Das β-Oxychlornaphtochinon, $C_{10}H_4ClO_2 . OH$, aus den wässrigen Lösungen seiner Alkalisalze durch verdünnte Mineralsäuren ausgeschieden, bildet nach dem Reinigen feine, hellgelbe, zu einer wolligen Masse vereinigte Nadeln, die bei 205° C. (uncorr.) schmelzen. In Wasser sind dieselben nur wenig löslich, sie färben dasselbe nur schwach gelb, sie lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eis-

essig leicht auf und lassen sich unverändert sublimiren. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	57.55	57.35 pCt.
H	2.39	2.82 »

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und bilden tiefrothe Lösungen, aus alkoholischen Flüssigkeiten scheiden sie sich in kleinen, rothen Krystallen aus; Baryt- und Kalksalz sind von hellrother Farbe und in vielem Wasser löslich. — Das Silbersalz fällt als braunrother, pulverförmiger, in Wasser kaum löslicher Niederschlag; die Analyse liess finden: 34.28 pCt. Silber, während die Formel: $Ag . C_{10}H_4ClO_3$, 34.23 pCt. Silber verlangt. — Das Kupfersalz ist von schön zinnoberrother Farbe, in Wasser gleichfalls fast unlöslich. Eine Kupferbestimmung ergab: 13.29 pCt. Kupfer, berechnet: 13.25 pCt. — Das Bleisalz endlich fällt als voluminöser, gelbrother, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Gefunden 33.15 pCt. Blei, berechnet 33.28 pCt.

Das β-Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4ClO_2 . NH . C_6H_5$, entsteht leicht beim Kochen der alkoholischen Lösung des β-Dichlornaphtochinons mit Anilin; es bildet dunkelrothviolette Kryställchen, die sich zu einer metallglänzenden Masse zusammenpressen. Sie sind in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt ist 155° C. (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	67.72	67.53 pCt.
H	3.55	3.71 »

Auch die Derivate mit *o*-Toluidin und *p*-Toluidin haben wir dargestellt; dieselben sind dem Anilid sehr ähnlich. Das β-Chlornaphtochinon-*o*-Toluidid schmilzt bei 175° C. (uncorr.) — das *p*-Toluidid bei 164° C. (uncorr.).

	Berechnet für $C_{10}H_4ClO_2 . NH . C_7H_7$	Gefunden Ortho	Gefunden Para
C	68.57	68.45	68.52 pCt.
H	4.03	4.12	4.23 »

Als besonders charakteristisch für das β-Dichlornaphtochinon ist die Thatsache hervorzuheben, dass es nicht gelingt, dasselbe oder seine Derivate durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor in ein Pentachlornaphtalin — es interessirte uns, dasselbe mit dem aus dem α-Dichlornaphtochinon so leicht und glatt entstehenden α-Pentachlornaphtalin[1]) zu vergleichen — überzuführen. Wir haben unter den verschiedensten Umständen mit dem β-Dichlornaphtochinon

[1]) Claus und v. d. Lippe, diese Berichte XVI, 1018.

sowohl, wie mit dem β-Oxychlornaphtochinon und dessen Kaliumsalz die Reaction mit Phosphorpentachlorid vorgenommen. Wir erhielten immer nur eine harzige, braune Masse, aus der sich weder durch Behandeln mit Lösungsmitteln, noch durch Sublimation auch nur Spuren einer krystallinischen Substanz gewinnen liessen. Wurde die Reactionstemperatur im geschlossenen Rohre über 280° C. getrieben, so erfolgte Verkohlung.

Für die aus dem ε-Dichlornaphtalin durch Oxydation entstehende Chlorphtalsäure, für die wir den Schmelzpunkt 148° C. (uncorr.) [1]) nachgewiesen haben, und deren Anhydrid bei 95° C. schmilzt, ist also nach diesen Untersuchungen dem Chloratom die Stellung 4 — Carboxylgruppen = 1.2 — angewiesen, und sie ist darnach als β- oder p-Chlorphtalsäure zu bezeichnen. Die zweite bekannte Chlorphtalsäure — durch Chloriren der Phtalsäure in alkalischer Lösung erhalten —, die selbst bei 149—150° C. schmilzt, und deren Anhydrid bei 140° C. schmelzen soll, ist demnach die α- oder o-Chlorphtalsäure mit der Stellung 1 . 2 . 3.

Wir haben die β-Chlorphtalsäure durch Erhitzen mit Kalk in Chlorbenzoësäure überzuführen versucht, in der Hoffnung, dabei vielleicht ein Gemenge von m- und p-Chlorbenzoësäure zu erhalten, allein es hat sich bei unsern Versuchen herausgestellt, dass die Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der Chlorphtalsäure nicht so leicht [2]) gelingt. Wir erhielten, obgleich wir die Reaction unter den verschiedensten Umständen wiederholt ausgeführt haben, alles in allem nur äusserst geringe Mengen einer Chlorbenzoësäure, die sich durch ihren Schmelzpunkt 150—153° C. als die Metaverbindung zu erkennen gab.

Freiburg i./B., den 20. November 1885.

---

[1]) Diese Berichte XV, 320.

[2]) Eine ähnliche Beobachtung haben wir übrigens auch an den Nitrophtalsäuren gemacht.

601. Ad. Claus und L. Scherbel: Ueber die Additionsproducte des Amarinsilbers und über einfach substituirte Derivate des Amarins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Wie schon früher[1]) erwähnt, wird aus dem Amarinsilber durch Behandeln mit Halogenalkylen nicht so einfach, wie wir anfangs erwartet hatten, die Umsetzung zu Halogensilber und Alkylamarinen erreicht: vielmehr tritt beim Erwärmen auf 100° C. der complicirtere Vorgang ein, dass, bei Anwendung von gleichen Molekülen Halogenalkylen und Amarinsilber, nur die Hälfte des letzteren in Reaction gezogen und, unter Ausscheidung von Halogensilber, Alkylamarin-Alkylhalogen-Verbindungen gebildet werden. — Nach diesen Erfahrungen haben wir zunächst versucht, die Einwirkung bei niederer — gewöhnlicher — Temperatur auszuführen und dabei gefunden, dass unter diesen Umständen eine Reaction in der That erfolgt; aber so, dass ein einfaches Additionsproduct von Amarinsilber und Halogenalkyl gebildet wird.

Am besten bringt man die molekularen Mengen der Ingredientien unter Zusatz einer reichlichen Menge von absolutem Aether oder entwässertem Benzol in einem luftdicht zu verschliessenden Gefäss zusammen. Nach Verlauf von 2—3 Tagen, während welcher Zeit möglichst oft durchgeschüttelt wird, ist die Reaction der Hauptsache nach beendigt. Man giesst die ätherische resp. die Benzol-Lösung ab, wäscht mit dem gleichen Lösungsmittel tüchtig aus und extrahirt den stets noch unverändertes Amarinsilber enthaltenden Rückstand mit Chloroform. Beim Eindampfen dieser Chloroform-Lösung hinterbleibt das Additionsproduct aus Amarinsilber und Halogenalkyl in Form von weissen, fein krystallisirten, pulverigen Ausscheidungen, die sich am Licht allmählich violett und braun färben. Wir haben in der Weise die unten beschriebenen Verbindungen von Jodmethyl, Jodäthyl, Isopropylbromid und Benzylchlorid dargestellt; und auch mit Amylbromid und Pseudobutylchlorid werden nach unseren vorläufigen Versuchen in gleicher Weise Additionsproducte erhalten.

In den ätherischen resp. Benzol-Lösungen finden sich nach beendigter Reaction immer geringe Quantitäten von einfach alkylirten Amarinen vor, welche unzweifelhaft durch Zersetzung der Additionsproducte unter Ausscheidung von Halogensilber secundär entstanden sind. — Tritt diese Zersetzung ein, während noch dis-

[1]) Diese Berichte XVIII. 1851.

ponibles Halogenalkyl vorhanden ist, so erfolgt sofort eine weitere Addition desselben zu den substituirten Amarinen, und man erhält dann Alkylamarin-Alkylhalogen-Verbindungen in einfacher glatter Reaction. Im anderen Fall aber, wenn kein disponibles Halogenalkyl mehr vorhanden ist, scheint es, um die einfach alkylirten Amarine in guter Ausbeute zu erhalten, nöthig zu sein, gewisse Vorsichtsmaassregeln für die Zersetzung, namentlich in Betreff der Zersetzungstemperatur und der Verdünnung, einzuhalten. In letzterer Hinsicht sind unsere Untersuchungen noch nicht zu einem sicheren Abschluss gelangt, und wir müssen uns daher präcisere Angaben darüber für später vorbehalten. Im Grossen und Ganzen wird man sagen dürfen, dass die richtige Zersetzungstemperatur für die verschiedenen Halogenalkyle, je nach der Natur derselben, zwischen 30—100° C. variirend liegt. So erhält man z. B. das Amarinsilberäthyljodid in ziemlich reichlicher Ausbeute, wenn man die beiden Componenten mit Benzol bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur schüttelt. Durch Erhitzen der reinen Verbindungen mit einer grösseren Menge Benzol innerhalb 60—70° C. wird neben unhandlichen schmierigen Nebenproducten Aethylamarin in wenigstens annehmbarer Menge erhalten; während, wenn von vorn herein das Gemenge auf 100—125° C. (im eingeschlossenen Rohr) erhitzt wird, nur Aethylamarinäthyljodid neben Jodsilber und unverändertem Amarinsilber entsteht.

Amarinsilbermethyljodid, $C_{21}H_{17}AgN_2 . CH_3J$, wird erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur Jodmethyl im geschlossenen Gefäss auf Amarinsilber einwirken lässt, welchem eine ziemlich grosse Menge Benzol zur besseren Vertheilung des Halogenalkyls hinzugefügt ist. Der Process wird durch öfteres Umschütteln beschleunigt, und nach 2—3 Tagen wird das am Boden des Gefässes befindliche grau-schwarze Pulver, nachdem es gut mit Benzol ausgewaschen ist, aus Chloroform umkrystallisirt. Es hinterbleibt ein gelbgefärbtes, stark nach Trimethylamin riechendes Harz, das sich, unter Zurücklassung eines weissen Pulvers, leicht in Aether löst. Dieses Amarinsilbermethyljodid stellt einen weissen, pulverigen Körper vor, der in Aether nicht, in Chloroform hingegen ziemlich leicht löslich ist. Er schmilzt bei 173° C. (uncorr.) und verändert sich leicht am Licht. Bei den Analysen ergab sich der Gehalt an Silber:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Ag	21.5	18.8	19.4 pCt.

Die Differenzen dieser Analysen rühren daher, dass das Salz schwer unzersetzt zu erhalten und stets durch geringe Mengen von Amarinsilber verunreinigt ist, die ebenfalls durch Chloroform gelöst werden.

Amarinsilberäthyljodid, $C_{21}H_{17}AgN_2 . C_2H_5J$, wurde auf ähnliche Art und Weise erhalten, wie das soeben beschriebene Additionsproduct; nur wurde die Temperatur auf 50—60° gesteigert. Das Salz stellt ein weisses, am Licht schnell dunkel werdendes, zartes Pulver dar, das bei 115° C. (uncorr.) schmilzt. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Ag	19.4	19.2 pCt.

Amarinsilberbenzylchlorid, $C_{21}H_{17}AgN_2 . C_6H_5 . CH_2Cl$, wurde beim Erhitzen von Amarinsilber und Benzylchlorid mit viel Benzol im eingeschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 100° C. auf demselben Wege erhalten. Der Körper bildet ein weisses, bei Lichtzutritt sehr schnell violett werdendes Pulver, das bei 250° C. (uncorr.) schmilzt.

Amarinsilberisopropylbromid, $C_{21}H_{17}AgN_2 . C_3H_7Br$, wurde dadurch erhalten, dass wir molekulare Mengen von Amarinsilber und Isopropylbromid mit Alkohol gemischt 3 Stunden lang auf 100° C. im geschlossenen Rohr erhitzten. Aus dem Filtrat schieden sich mikroskopisch kleine, weisse, an dem Licht schnell gelbbraun werdende Krystalle aus, die in heissem Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Dieselben schmelzen bei 140° C. (uncorr.). Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt Halogensilber.

Bei allen diesen Versuchen enthielt das als Vertheilungsmittel angewandte Benzol stets geringe Mengen der monosubstituirten Amarine gelöst.

Methylamarin, $C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$, konnte so nach dem Verdunsten der Benzollösung und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether als eine weisse Krystallmasse erhalten werden, die bei 184° C. (uncorr.) zu einem gelben Oele schmilzt. Die Base ist in Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich. Durch Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit Jodmethyl konnte dieselbe leicht in das bereits von Claus und Elbs[1]) beschriebene Methylamarinmethyljodid übergeführt werden. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in wasserhellen Säulen, die bei 246° (uncorr.) schmelzen.

Um aus dem fertigen Amarinsilberjodid das Methylamarin zu erhalten, versuchten wir das erstere durch Behandeln mit verdünnten Säuren umzusetzen. Es fanden jedoch dabei stets tiefergehende Zersetzungen statt, wie der penetrante Geruch nach Trimethylamin bewies. Das Reactionsproduct war schliesslich ein gelbes, leicht zerfliessliches, weder in Aether, noch in Alkohol oder Chloroform lösliches Harz, aus dem wir durch Verseifen mit Kalilauge Methylamarin nicht erhalten konnten.

[1]) Diese Berichte XIII, 1420.

Aethylamarin, $C_{21}H_{17}(C_2H_5)N_2$, hinterblieb nach dem Verdunsten des Benzols, das wir bei der Darstellung von Amarinsilberäthyljodid angewendet hatten, als gelbgefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. Die Base krystallisirt in silberglänzenden, weissen Blättchen, ist in Aether schwer, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 163° C. (uncorr.). Auch die Untersuchung dieser Base haben wir vor der Hand darauf beschränken müssen, ihr Jodäthyladditionsproduct darzustellen. Dasselbe entsteht leicht, wenn man die ätherische Lösung der Base mit der berechneten Menge Aethyljodid versetzt und sich selbst überlässt. Es scheiden sich dann seidenglänzende, weisse Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt des Aethylamarinäthyljodids 267° C. (uncorr.) zeigen und mit dem früher beschriebenen Präparat in allen Stücken übereinstimmen.

Bei den grossen Schwierigkeiten, welche die Umsetzung von Amarinsilber mit den Halogenalkylen infolge deren grosser Additionsfähigkeit zeigt, lag der Gedanke nahe, eine organische Halogenverbindung auf das Amarinsilber zur Einwirkung zu bringen, die sich durch grössere Beständigkeit auszeichnet; und so wurde denn zunächst Brombenzol in die Reaction eingeführt. Lag allerdings einerseits die Befürchtung vor, dass diese Verbindung, ihren bekannten Eigenschaften nach, gar keine Einwirkung ausüben möchte, so war doch andererseits um so weniger zu befürchten, dass dieselbe zugleich substituirend und addirend reagiren könnte. Schliesst man Amarinsilber mit der molekularen Menge Brombenzol und Benzol in Röhren ein, so erfolgt eine Umsetzung erst, wenn mehrere Stunden lang auf 120° C. erhitzt ist. Die Röhren sind dann mit feinen, weissen Nadeln erfüllt, während sich im unteren Theil neben Bromsilber eine geringe Menge eines grauschwarzen Körpers abgeschieden hat; die Röhren öffnen sich ohne merkbaren Druck. Die Krystalle, die halogenfrei sind, sind in Aether sehr schwer, in Benzol und Alkohol leicht löslich und krystallisiren aus der alkoholischen Lösung wieder in weissen, glänzenden Nadeln, die nach wiederholter Reinigung bei 270° C. schmelzen. Dieselben sind ihren Eigenschaften, sowie der Analyse nach nichts anderes als Lophin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$
C	84.5	84.56 pCt.
H	5.04	5.36 »

Das Amarinsilber hat also in diesem Fall eine Spaltung erlitten in Lophin, Silber und Wasserstoff; und da hiernach zu vermuthen war, dass das Brombenzol unter Bildung von Bromsilber durch den Wasserstoff zu Benzol reducirt werden möchte, so haben

wir die Reaction von Brombenzol auf Amarinsilber wiederholt ohne Zusatz von Benzol ausgeführt, und dabei in der That entstandenes Benzol nachweisen können.

Zu einem günstigeren Resultat führten unsere Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf Amarinsilber, insofern wir wenigstens das einfach benzoylirte Amarin leicht darstellen konnten.

Das Monobenzoylamarin, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2$, wird erhalten, wenn Benzoylchlorid mit einem Ueberschuss von Amarinsilber, welches in Benzol suspendirt ist, auf 100° C. am Rückflusskühler, der durch ein Schwefelsäureventil verschlossen ist, erhitzt wird. Man kocht so lange, bis ein herausgenommener Tropfen der Benzollösung, nach Schütteln mit Wasser, keine Halogenreaction mehr erkennen lässt, bis also das Benzoylchlorid völlig verbraucht ist. Beim Abdunsten der Benzollösung bleibt eine gelbgefärbte, aus warzenförmig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse zurück, die von einer anhängenden gelben Schmiere durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether getrennt werden kann. Die Ausbeute an dem krystallisirten Product beträgt etwa 33 pCt. der Berechnung. Die Base krystallisirt aus Aether in ziemlich grossen, wasserhellen Prismen, löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform und zeigt den Schmelzpunkt 180° C. (uncorr.). Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Aetzkali entsteht neben benzoësaurem Kali Amarin. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	64.50	64.54 pCt.
H	4.52	4.38 »
N	5.30	5.57 »

Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 . HCl$, wird beim Schütteln einer ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure in sehr reinem Zustand erhalten; es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich; Chloroform und heisser Alkohol nehmen es leichter auf. Die Schmelzpunktbestimmung, die mit einem Geissler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometer ausgeführt wurde, ergab sich zu 302° C.

	Gefunden		Berechnet
Cl	8.2	8.07	8.09 pCt.

Das Platindoppelsalz, $[C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 . HCl]_2 PtCl_4$, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag beim heftigen Schütteln einer ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure und Platinchlorid. Beim Trocknen wird das Salz heller, zersetzt sich leicht in kaltem Alkohol und ist in Aether unlöslich. Es sintert bei 185° C. (uncorr.) zusammen und schmilzt bei 192° C. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich und liefert eine schwarze Masse.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 . HCl]_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O)$
H_2O	4.25	4.2 pCt.
Pt	14.01	13.9 »

Dichromsaures Benzoylamarin, $[C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2]_2 . H_2Cr_2O_7$, wird als rothgelbes, körniges Pulver beim Versetzen einer kalten Lösung von Benzoylamarin in Eisessig mit Kaliumdichromat gefällt. Es färbt sich an der Luft sehr schnell dunkel und liefert über Schwefelsäure getrocknet ein braungelbes, loses Pulver; dasselbe löst sich leicht in kaltem Alkohol, wobei es jedoch eine partielle Zersetzung in Lophin erleidet. Dieser Umwandlungsprocess kann durch Kochen des Salzes mit Eisessig beschleunigt werden.

Die Chrombestimmung liess finden:

Cr = 10.04, 10.19, berechnet 10.26 pCt.

Das essigsaure Benzoylamarin, $C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . C_2H_4O_2$, wurde als weisses, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver beim Versetzen der Lösung der Base in Eisessig mit Wasser erhalten. Dasselbe schmilzt bei 320° C. (uncorr.), ist in Wasser und Aether ganz unlöslich. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	77.8	77.9 pCt.
H	5.76	5.62 »

Benzoylamarinbenzoylchlorid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . C_6H_5COCl$, scheidet sich nach mehrtägigem Stehen einer Lösung beider Ingredentien in Benzol als weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, der, mit Benzol ausgewaschen, ein lockeres Pulver darstellt, welches bei 312° C. (uncorr.) schmilzt; es ist in Chloroform und Ligroïn sehr wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	6.4	6.54 pCt.

Versucht man das Benzoylamarinbenzoylchlorid aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, so scheidet sich beim Erkalten aus dieser Lösung eine weisse Masse aus, die Halogen nicht mehr enthält und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Diese Verbindung ist offenbar mit derjenigen identisch, welche Bahrmann[1]) durch Behandeln von Amarin mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhalten hat. Nach der Interpretation, die der Eine von uns früher[2]) für die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin gegeben hat, entsteht dabei zuerst ein

[1]) Journ. pr. Chem. N. F. 27, 295.

[2]) Diese Berichte XVI. 1274.

Gemenge von salzsaurem Amarin und Benzoylamarinbenzoylchlorid, aus welch letzterem dann durch Kochen mit Alkohol erst die neue Verbindung, das Dibenzoylamarin, sich bildet. Bei Wiederholung der Bahrmann'schen Versuche ist es uns bis jetzt nicht gelungen, das Gemenge von Benzoylamarinbenzoylchlorid und salzsaurem Amarin zu trennen. Allein schon unter dem Mikroskop sieht man deutlich, dass in der That zwei Körper vorhanden sind, von denen der eine in Rhomboëdern krystallisirt und daher wohl als salzsaures Amarin anzusprechen ist, während die Krystalle des anderen lange, feine Nadeln bilden, die denen des soeben beschriebenen Benzoylamarinbenzoylchlorids vollkommen entsprechen.

Durch Kochen des reinen Benzoylamarinbenzoylchlorids, wie wir es aus Benzoylamarin dargestellt haben, mit viel Wasser erfolgt ein Zerfall in salzsaures Amarin und Benzoësäure, die beide beim Erkalten in grossen Krystallen anschiessen. Kocht man dagegen mit Alkohol, so fällt das

Dibenzoylamarin, $C_{21}H_{16}(C_6H_5 . CO)_2N_2$, wie erwähnt, als weisses Pulver aus, das in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol ganz unlöslich ist und ebenso wenig von verdünnten Säuren aufgenommen wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 366° (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder auch mit viel Wasser tritt auch hier eine Spaltung des Moleküls ein, neben benzoësaurem Salz bildet sich Amarin. Die Analyse des Dibenzoylamarins liess finden:

	Gefunden	Berechnet
C	82.9	83.00 pCt.
H	5.23	5.13 »

Durch den Eintritt der beiden Säurereste sind die basischen Eigenschaften des Amarins so weit gesättigt, dass das Dibenzoylamarin auch nicht mehr im Stande ist, mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz zu bilden.

Benzoylamarinbenzylchlorid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5 . CO)N_2 . C_7H_7Cl$, entsteht, wenn man molekulare Mengen von Benzoylamarin und Benzylchlorid, in Benzol gelöst, mehrere Tage im geschlossenen Gefäss sich selbst überlässt. Die Verbindung bildet kleine, wasserhelle Rhomboeder, die sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, aus Alkohol umkrystallisiren lassen, in Aether und Benzol unlöslich und in Chloroform ziemlich schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 351° (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer).

	Gefunden	Berechnet
Cl	6.6	6.7 pCt.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird das Benzoylamarinbenzylchlorid zerlegt; es bildet sich Chlorkalium und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das

Benzylbenzoylamarin, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_7H_5O)N_2$, als ein weisses Pulver aus, das in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich ist; auch verdünnte Säuren nehmen dasselbe nicht auf. Ebenso wenig wie das salzsaure Salz konnte auch das Platindoppelsalz erhalten werden. Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	82.7	83.0 pCt.
H	5.6	5 13 »

Nachdem es Claus und Kohlstock[1]) gelungen war, aus dem Amarinsilber durch Behandeln mit Benzylchlorid die monosubstituirte Base, das Monobenzylamarin, zu gewinnen, war es für uns von grossem Interesse, das Additionsproduct dieser Base mit Benzoylchlorid darzustellen und dasselbe mit der von uns durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzoylamarin erhaltenen isomeren Verbindung zu vergleichen.

Das Benzylamarinbenzoylchlorid, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 . C_6H_5COCl$, entsteht, wenn molekulare Mengen von Benzylamarin und Benzoylchlorid, mit Benzol vermischt, mehrere Tage in gut verschlossenem Gefäss stehen gelassen werden. Die Verbindung krystallisirt in langen, etwas gelb gefärbten Nadeln, die zwischen 340—350^0 (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	6.4	6.7 pCt.

Die Krystalle sind unlöslich in Aether, wenig löslich in Chloroform, lösen sich aber leicht in Alkohol, jedoch unter Zersetzung; und durch dieses Verhalten gegen Alkohol unterscheidet sich das Benzylamarinbenzoylchlorid wesentlich von dem ihm isomeren Benzoylamarinbenzylchlorid. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit eine chlorfreie Verbindung,

Das Benzoylbenzylamarin, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_6H_5CO)N_2$, als flockiger Niederschlag aus. Es erleidet also das Salz eine ähnliche Zersetzung, wie das Benzoylamarinbenzoylchlorid beim Behandeln mit Alkohol. Die neue Verbindung ist in Aether, Alkohol, Chloroform, sowie in verdünnten Säuren ganz unlöslich und liefert auch kein Platindoppelsalz. Sie schmilzt im Gegensatz zu dem ihr isomeren Benzylbenzoylamarin bei 318^0 (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer).

Auch die Additionsproducte von Benzoylamarin mit Halogenalkylen, wie mit Jodmethyl und Jodäthyl, haben wir dargestellt.

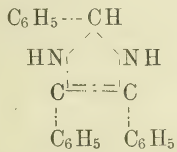
Das Benzoylamarinmethyljodid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 . CH_3J$, bildet weisse Krystalle, die sich in heissem Alkohol unverändert lösen und bei 318^0 (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer) schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1851.

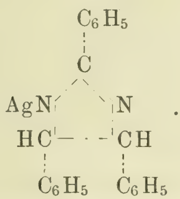
Das Benzoylamarinäthyljodid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 . C_2H_5J$, erhält man ebenso, wie das soeben beschriebene Product, beim Stehenlassen der entsprechenden Benzollösungen. Dasselbe schmilzt bei 354° C. (uncorr.).

Die Thatsache, dass Benzoylamarinbenzylchlorid und Benzylamarinbenzoylchlorid, ebenso wie die aus ihnen erhaltenen, zugleich benzylirten und benzoylirten Amarine, verschieden sind, scheint uns für die Auffassung des Amarins von Wichtigkeit zu sein; insofern sie die von Japp aufgestellte Constitutionsformel des Amarins (mit den beiden Stickstoffatomen als symmetrische Imidgruppen) ausschliessen dürfte. Die Formel:

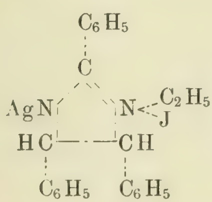


dürfte unseres Dafürhaltens keine einfache Erklärung für die genannten Isomerien gestatten.

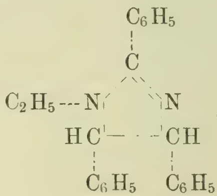
Mit Zugrundelegung der von mir vorgeschlagenen Amarinformel (mit ungleichen Functionen der beiden Stickstoffatome) wird man wohl für das Amarinsilber ohne Widerspruch den Eintritt des Silberatoms in die Imidgruppe für Wasserstoff annehmen können, entsprechend der Formel:



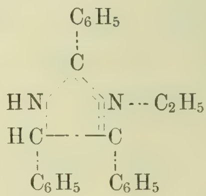
Für die Einwirkung der Halogenalkyle würde es sich dann zunächst fragen, für welches Stickstoffatom die eintretende Addition anzunehmen sein wird. — Die immerhin bemerkenswerthe Beständigkeit der Additionsproducte, z. B. des Amarinsilberäthyljodids, macht es wohl von vornherein im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass Halogen- und Silberatom an demselben Stickstoffatom angelagert seien, lässt also für das Aethyljodidadditionsproduct die Constitution:



annehmen. — Wenn nun weiter diese Verbindung unter Jodsilberabscheidung in Aethylamarin übergeht, so steht man für die Erklärung dieses Vorganges wieder vor zwei Möglichkeiten: Einmal nämlich wäre denkbar, dass, indem sich das Jodsilber abspaltet, einfach der Aethylrest an die Stelle des Silbers wandert, und dann wäre das entstehende Aethylamarin in der Imidgruppe durch Ersetzung des Imidwasserstoffs äthylirt, während das zweite Stickstoffatom noch genau ebenso, wie im Amarin selbst, gebunden wäre:

I. 

Andererseits aber kann man sich den Vorgang auch so denken, dass sich auf der addirten Seite Jodwasserstoff abspaltet (das Wasserstoffatom von dem benachbarten Kohlenstoffatom herrührend), und dass, indem nun der Wasserstoff des letzteren an Stelle des Silbers tritt, das Aethylamarin der folgenden Structur:

II. 

entsteht, welches wieder eine Imidverbindung ist, aber das zweite Stickstoffatom in fünffacher Bindung enthält. Man sieht, man gelangt mit dieser letzteren Auffassung zu dem gleichen Substitutionsvorgang, wie ich ihn schon früher für die Substitution, welche gleichzeitig mit der Addition bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarin eintritt, abgeleitet habe. (Vergl. diese Berichte XV, 2333.) Nun bilden aber, wie oben, und früher für das Benzylamarin, gezeigt, die einfach alkylirten Amarine durch Addition mit Halogenalkylen dieselben Additionsproducte, wie sie bei gleichzeitiger Substitution und Addition aus dem Amarin direct entstehen. Will man also die früher von mir gegebenen Ableitungen über die Constitution der Alkylamarinalkylhalogenverbindungen nicht verwerfen — und dafür dürfte sich schwerlich ein Grund beibringen lassen —, so muss man für die einfach substituirten Amarine — natürlich auch für das Benzoylamarin — die Constitution, entsprechend dem

Schema II, annehmen. Aus einem Aethylamarin nach dem Schema I kann durch Addition von Aethyljodid nicht Aethylamarinäthyljodid entstehen, sondern es müsste die Verbindung erwartet werden, welche wir als jodwasserstoffsaures Diäthylamarin kennen.

Freiburg, 20. November 1885.

---

602. Edmund O. von Lippmann: Ueber die Quelle der in den Producten der Zuckerfabrikation enthaltenen Raffinose (Melitose).

(Eingegangen am 24. November.)

Tollens, der auf die von Loiseau entdeckte, aber kaum weiter beachtete Raffinose, gelegentlich seiner Untersuchung von Melasse des Strontianverfahrens, zuerst wieder aufmerksam gemacht hat, gibt schon in seiner ersten Abhandlung[1]) der Vermuthung Ausdruck, dass diese Substanz bereits in den Rüben vorhanden und an den bei der Rübenpolarisation auftretenden Störungen nicht unbetheiligt sei. Auch ich habe bereits vor mehreren Jahren[2]), als die Isolirung dieses hochpolarisirenden Körpers noch nicht gelungen war, dararauf hingewiesen, dass derselbe schon in der Rübe enthalten sein müsse, weil ich Krystalle der bekannten Säulenform mit zugespitzten Endflächen auch in den Nachproducten solcher Fabriken fand, die gar keine Melasse entzuckern; gelegentlich eines Referates vor der Versammlung des Vereins für Rübenzuckerindustrie[3]), habe ich gleichfalls angeführt, dass die Raffinose aus der Rübe selbst stamme, und dass deren Vorkommen je nach der Jahreszeit, dem Standort und vielleicht auch der Varietät der Rübe ein sehr verschiedenes sein könne. Scheibler vertritt ebenfalls diese Ansicht und hat sie, vom Standpunkte des Pflanzenphysiologen wie des praktischen Fabrikanten aus, mit höchst gewichtigen und beachtenswerthen Gründen unterstüzt[4]), während Loiseau, wie schon der Name »Raffinose« andeutet, an eine Entstehung dieser Substanz während des Processes der Raffination dachte, Leplay[5]) dieselbe sogar als

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 26.
[2]) Chemikerzeitung 1883, S. 1378.
[3]) Zeitschrift f. Zuckerindustrie 35, S. 589.
[4]) Diese Berichte XVIII, 1779.
[5]) Bulletin de l'association des schimistes 3, S. 106.

Zersetzungsproduct des optisch neutralen Zuckers hinstellt, und Pellet und Biard noch in ihrer jüngsten Arbeit[1]) diese Angaben als erst der Widerlegung bedürftig erklären und das Vorkommen der Raffinose als Bestandtheil des Rübensaftes anerkennen müssen; immerhin war jedoch hierfür noch der stricte Beweis zu liefern.

Im Laufe der gegenwärtigen Campagne ist nun vielfach die Beobachtung gemacht und in Versammlungen, sowie in den Fachzeitschriften zum Ausdrucke gebracht worden, dass die hohen Polarisationen der Rübensäfte mit der erzielten Zuckerausbeute nicht in Einklang stehen, und zwar wurden vielfach Differenzen in einer, seit Jahren nicht wahrgenommenen Höhe constatirt. Wenn nun auch nicht anzunehmen war, dass das Vorhandensein eines einzigen Körpers alle diese Erscheinungen verursache, so lag es doch nahe, zunächst auf die Suche nach demjenigen Stoffe auszugehen, dem dieselben am ehesten zuzuschreiben sein konnten, und ist es eigentlich zu verwundern, dass dies nicht schon vielfach geschehen ist, da einerseits die Eigenschaften der Raffinose die allgemeine Aufmerksamkeit der Fachkreise auf sich zogen, andrerseits eine so einfache und vorzügliche Trennungsmethode zur Verfügung steht, wie sie Scheibler aus seinen Beobachtungen über die Praxis der Melassenentzuckerung mit Strontian, auf das geistreichste abgeleitet hat[2]). In der That kann das Scheibler'sche Verfahren mit demselben Erfolge wie auf Melasen, auch auf Rübensäfte angewendet werden, mit dem einzigen Unterschiede, dass eine grössere Menge desselben in Arbeit genommen, und dessen relativ grösserem Zuckergehalte gemäss, die Abscheidung des Rohrzuckers als Monosaccharat öfter wiederholt werden muss, wodurch allerdings auch grössere Materialverluste entstehen, so dass an eine quantitative Gewinnung schon aus diesem Grunde gewiss nicht zu denken ist. Im Uebrigen gelang die Darstellung der krystallisirten Substanz aus Rübensäften der oben erwähnten abnorm hohen Polarisation und Reinheit ohne Schwierigkeit, nur die Krystallisation war eine ziemlich langsame, was wohl der Gegenwart von kleinen Resten gummiartiger Stoffe zuzuschreiben sein dürfte, — ohne dass dies jedoch direct bewiesen wäre.

Der reine Körper bildete schneeweisse Krystallmassen, die sich unter dem Vergrösserungsglase als aus zahllosen, länglichen, feinen Nadeln bestehend bewiesen; 0.4788 g ergaben bei 84^0 vorgetrocknet und dann auf 106^0 erwärmt, 0.0702 g Krystallwasser, entsprechend 14.64 pCt. der angewandten Substanz; beim raschen Erhitzen trat Schmelzung im Krystallwasser ein, während die wie oben vorgetrocknete Masse erst gegen 135^0 unter Gelbfärbung schmolz. In heissem Wasser waren die

[1]) Journ. des fabricants de sucre 1885, No, 33.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1409.

Krystalle leicht, in absolutem Alkohol sehr wenig, in Aether gar nicht löslich; die wässerige Lösung wirkte erst nach dem Kochen mit Säure reducirend. Das Drehungsvermögen wurde in einer wässerigen Lösung, die in 100 g 2.7616 Substanz enthielt, nach der Formel $\alpha_D = \frac{100\,\alpha}{l.\,p.\,d.}$ zu $+ 104.96^0$ gefunden; die invertirte Lösung, ebenso bestimmt, ergab $\alpha_D = + 51.59^0$ bei 18^0 C. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen der reinen Raffinose (Melitose) derart überein, dass an der Identität gar nicht zu zweifeln, und daher das Vorkommen der Raffinose schon in der Rübe nunmehr als gesichert anzusehen ist. Herr Prof. Tollens hatte die besondere Güte, mir etwas reiner Raffinose zum Vergleiche zu übersenden, wofür ich ihm gerne auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte; die Eigenschaften beider Präparate liessen keinerlei Unterschiede erkennen. Was die Zusammensetzung der Raffinose anbelangt, so habe ich schon gelegentlich meiner, mit denen von Herrn Prof. Tollens gleichzeitig ausgeführten und mit dessen Erlaubniss später publicirten Untersuchungen über den sogenannten »Pluszucker«[1]), eine Analyse angegeben, dergemäss 14.8 pCt. Krystallwasser, und in der wasserfreien Substanz 42.32 pCt. Kohlenstoff, 6.60 pCt. Wasserstoff und 51.08 pCt. Sauerstoff gefunden wurden. Es heisst daselbst weiter: »Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ verlangt 42.12 pCt. Kohlenstoff, 6.42 pCt. Wasserstoff und 51.46 pCt. Sauerstoff; nimmt man für die wasserhaltigen Krystalle die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ an, so müsste der Wassergehalt 13.63 pCt betragen, während, wie erwähnt, 14,8 pCt gefunden wurden, man kann daher die Formel der Substanz, wonach dieselbe im wasserfreien Zustande mit dem Rohzucker isomer wäre, noch nicht als definitiv festgestellt betrachten.« In der That nimmt Scheibler die von Loiseau ursprünglich aufgestellte Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ für richtig an, während Kischbiet und Tollens[2]) zu der noch complicirteren, aber sich allen Beobachtungen anpassenden $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ gelangen. Um auf dieses schwierige Thema näher einzugehen, lag mir jedoch kein genügendes Material vor.

Das Vorkommen der Raffinose in der Rübe ist geeignet, sowohl auf die Ursachen der abnorm hohen Polarisationen und Reinheitsquotienten ein helles Licht zu werfen, als auch die von Reichhardt und Biltmann, sowie später von Degener beobachteten Differenzen bei der optischen und chemischen Untersuchung der Rübensäfte zu erklären; der in Frankreich noch immer üblichen Zuckerbestimmung durch Inversion ganzer Rübenscheibchen ist jedenfalls nun der letzte

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1885, No. 8.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2611.

Boden entzogen, es verliert aber auch, wie Scheibler dies schon hervorgehoben, die Polarisation ihre Zuverlässigkeit als alleinige Richtschnur für den Samenzüchter. Um jedoch den Grad der Fehler kennen zu lernen, welche hierbei in Folge der Anwesenheit von Raffinose begangen werden, wird es zunächst erforderlich sein, quantitative Trennungsmethoden auszubilden, denn es ist keineswegs gelungen, soviel Raffinose aus Melassen etc. abzuscheiden, dass deren Menge der Polarisationsdifferenz, wie sie z. B. schon die optische Inversionsmethode ergibt, entspricht, oder etwa in der Rübenzuckerfabrikation das Minus an Zuckerausbeute, resp. die anscheinend grossen unbestimmten Verluste ausgleicht. Scheibler z. B. erhielt aus 8 kg Restmelasse des Ausscheidungsverfahrens 45 g Raffinose, oder aus 10 kg 56 g; 10 kg Restmelasse entsprechen ca. 100 kg Rohmelasse und diese ca. 3300 kg Rüben, in denen 56 g ursprünglich enthalten waren; es kommen demnach auf 100 kg Rüben 1.7 g Raffinose, und bei einem mittleren Zuckergehalte von z. B. 14 pCt. auf 100 kg Zucker nur 12.15 g oder 0.012 pCt. Auch den von mir weiter oben beschriebenen Versuchen zu Folge, die mit besonders hochpolarisirenden Rüben angestellt wurden, kämen auf 100 kg Rüben, der erzielten Raffinose-Menge gemäss, nur ca 5 g; es scheint also, dass bisher immerhin nur ein geringer Theil des Raffinose-Gehaltes krystallisirt abgeschieden werden kann.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass zu den Erscheinungen, die nach Scheibler auf das Vorhandensein invertirter Raffinose in den Säften solcher Rüben deuten, welche beim langen Liegen in den Mieten sich zu zersetzen beginnen, auch die schon vor vielen Jahren von Reimann gemachte Beobachtung gehört, dass der hierbei entstehende, sogenannte »Schleimzucker« nicht links- sondern rechtsdrehend sei; ich kann diese Thatsache nur bestätigen und glaube nicht, dass Degener's Annahme, diese Rechtsdrehung rühre von Maltose her, der Wirklichkeit entspricht, umsomehr als meines Wissens das Vorkommen von Maltose im Rübensafte bisher überhaupt noch nicht nachgewiesen worden ist.

Rositz, in Sachsen-Altenburg. Rositzer Zuckerraffinerie.

603. Ad. Hesekiel: Ueber β-Picolin und die Synthese einiger Homologen des Pyridins.

(Aus dem Kieler Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 17. November.)

Von denselben Gesichtspunkten ausgehend wie Skraup[1]), dem es gelungen war, durch Behandeln eines Gemisches von Anilin, Glycerin und Nitrobenzol mit conc. Schwefelsäure in technisch verwerthbarer Weise das Chinolin darzustellen, versuchte E. Zanoni[2]) durch Einwirkung des wasserentziehenden Phosphorsäureanhydrids auf eine Mischung von Glycerin und Acetamid zum Pyridin zu gelangen. Bei der Ausführung des Versuches erhielt er aber nicht Pyridin, wie er nach der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + C_2H_3ONH_2 = C_5H_5N + 4\,H_2O$$

erwartet hatte, sondern vielmehr Picolin in folgender Weise:

$$2\,C_3H_8O_3 + C_2H_3O\,.\,NH_2 = C_6H_7N + C_2H_3O\,.\,OH + 5\,H_2O.$$

Zanoni erkannte aus dem mit dieser Base unternommenen Oxydationsversuch, dass ihm die β-Verbindung vorlag, sprach aber gleichzeitig die Vermuthung aus, dass die Bildung derselben derjenigen des Baeyer'schen[3]) Picolins aus Acroleïnammoniak analog verlaufe und die Basen möglicherweise identisch seien. — H. Weidel[4]) ist gelegentlich seiner Arbeit über die aus dem Thieröl isolirten α- und β-Picoline zu der Ansicht gekommen, dass das Picolin Baeyer's die γ-Verbindung repräsentire, weil die von Groth an den Krystallen des Platinsalzes dieser Base bei der Messung erhaltenen Zahlen nicht mit den von Ditscheiner an der nämlichen Verbindung seiner Picoline gefundenen übereinstimmten. —

Um in dieser Angelegenheit nun die Wahrheit erkennen zu können, stellte ich zur näheren Untersuchung des noch so gut wie unbeschriebenen β-Picolins nach der Zanoni'schen Vorschrift diese Base in grösserer Menge dar und will ich heute über die gewonnenen Resultate — die ich bereits früher[5]) angekündigt habe — berichten.

10 g Acetamid wurden mit 32 g Glycerin übergossen und nach und nach 25—27 g Phosphorsäureanhydrid hinzugebracht; alsdann wurde diese Mischung etwa 24 Stunden auf dem Sandbade digerirt, darauf mit Wasser und Alkali versetzt, überdestillirt und in der Vor-

[1]) Monatshefte 1, 317.

[2]) Annali di chimica 74, 13.

[3]) A. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

[4]) H. Weidel, diese Berichte XII, 1989.

[5]) Hesekiel, diese Berichte XVIII, 911.

lage nach Zusatz von festem Kali ein klares, auf dem Wasser schwimmendes Oel von dem characteristischen Picolingeruch erhalten, das gut getrocknet bei der fractionirten Destillation bei $141^1/_2$ bis $143^1/_2$ pCt. (uncorr.) sott.

Zanoni hat als Siedepunkt 144—146° angegeben, Weidel als solchen für das aus dem Knochentheer gewonnene Picolin 140.1° gefunden, während die Baeyer'sche Verbindung zwischen 132 und 150° überging.

Die Elementaranalyse, bei I mit 0.1724 g, bei II mit 0.1576 g ausgeführt, ergab für

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für C_6H_7N
C	77.30	—	77.42 pCt.
H	7.75	—	7.53 »
N	—	15.23	15.05 »

Das optische Verhalten des β-Picolins wurde im Laurent-schen Halbschattenapparat untersucht und gefunden, dass eine Schicht von 100 mm Durchmesser die Ebene des polarisirten Lichtes um 15′ 30″ nach links dreht.

Diese Thatsache ist insofern von besonderem Interesse, als hier nach den bisher üblichen Anschauungen eine Ausnahme von der sogen. van't Hoff'schen Hypothese vorzuliegen scheint; dieselbe spricht nur Verbindungen mit unsymmetrischen Kohlenstoffen die optische Activität zu: im Picolin, das man sich nach der Körner'schen Formel constituirt denkt, ist aber kein solches enthalten. Skraup's Ansicht, dass die bereits von Weidel angegebene Drehung [bei 200 mm Rohrlänge: 1°] wahrscheinlich nur von geringen optisch activen Verunreinigungen des Thieröl-β-Picolins herrührt, ist kaum länger zu theilen, nachdem auch die auf synthetischem Wege dargestellte Verbindung thatsächlich eine solche — wenn auch nur ganz geringe — gezeigt hat.

Das specifische Gewicht, das man zur Berechnung des specifischen Drehungsvermögens kennen muss, ist von Zanoni, bezogen auf Wasser

von 4° bei $0^0 = 0.97712$,
bei $30^0 = 0.94965$ gefunden.

Das Quecksilbersalz $(C_6H_7N . HCl)_2HgCl_2$ entsteht in saurer Lösung als in feinen weissen Nadeln fallender Niederschlag, der sich aus warmer Lösung zu schönen Säulen umkrystallisiren lässt und bei 143° schmilzt.

Die Doppelverbindung von β-Picolin mit Quecksilberchlorid $(C_6H_7N)_2HgCl_2$ wurde dargestellt durch Versetzen der trocknen Base mit Quecksilberchlorid und bildet einen dicken, weissen, anscheinend amorphen Niederschlag.

Das Goldsalz $(C_6H_7N.HCl)AuCl_3$ bildet in schwach saurer Lösung einen voluminösen, gelben Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Der leichten Zersetzbarkeit halber mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet, schmilzt es bei 182—184⁰. — Bei der Analyse wurden mit 0.2013 resp. 0.2763 g:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_8AuCl_4$
C	16.45	—	16.67 pCt.
H	2.08	—	1.85 »
Au	—	45.58	45.50 »

Das salzsaure β-Picolin kann unter dem Exsiccator als feste, krystallinische, beim Herausnehmen ausserordentlich schnell zerfliessende Masse erhalten werden.

Das Pikrat: $C_6H_7NC_6H_2(NO_2)_3OH$ ist in Wasser ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol, und kann aus der warmen Lösung des letzteren in glänzenden Nadeln und Blättern vom Schmelzpunkt 145—146⁰ gewonnen werden. Es ist nicht explosiv.

Die Stickstoffbestimmung ergab — mit 0.2029 g ausgeführt — 17.53 pCt. anstatt 17.39, wie die Theorie verlangt.

Das Zinksalz wird mit salzsaurer Zinkchloridlösung erhalten und bildet perlmutterglänzende, weisse Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 158⁰ zeigen. — Ein gleichzeitig vom Pyridin (Siedep. 114—116) dargestelltes Zinksalz bildete spitze Nadeln ohne Perlmutterglanz und schmolz bei 200⁰. — Die Zinksalze zersetzen sich beim Kochen sehr leicht und fallen aus mehr oder minder saurer Lösung anscheinend verschiedenartig. —

Das Platinsalz $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ fällt sofort als orangelber, in Nadeln krystallisirender Niederschlag, der bei 214⁰ schmilzt.

Die Analysen, mit 0.3128 und 0.2346 g unternommen, ergaben für

	I.	II.	Berechnet für $(C_6H_8N)_2PtCl_6$
C	—	23.97	24.80 pCt.
H	—	2.86	2.69 »
Pt	32.87	—	32.99 »

Herr Professor Hjortdahl in Christiania hatte die grosse Freundlichkeit die Messungen an den Ihm von mir übersandten Krystallen auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle noch einmal meinen besten Dank ausspreche.

Derselbe hat mir nun mitgetheilt, dass die Krystalle dem monoclinen System angehören und mit den von Groth [1]) gemessenen aus

[1]) A. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 286.

Acroleïnammoniak identisch zu sein scheinen, indem sie dieselben Formen wie Groth's, ausserdem a = 100 zeigen; die Symmetrieebene ist mehr untergeordnet und die positive Hemipyramide ganz selten, nur mit äusserst schmalen Flächen auftretend. Auch Zwillinge nach ∞ P.

Eine starke Krümmung — namentlich in der Prismenzone — erschwerte die Messung.

Folgende Tabelle zeigt die von Hjortdahl gefundenen Messungsresultate neben den von Groth erhaltenen:

			n	Gemessen von Hjortdahl	Gemessen von Groth
p p =	(110)	$(1\bar{1}0)$	4	97.27½	96.10
p a =	(110)	(100)	4	41.7	41.55
p b =	(110)	(010)	3	48.7	48.5
p c =	(110)	$(00\bar{1})$	5	96.39½	96.36
c a =	$(00\bar{1})$	(100)	3	99	98.53
c b =	$(00\bar{1})$	$(11\bar{1})$	2	48.42½	47.43
b p =	$(11\bar{1})$	(110)	1	46.45½	48.53

Die hier angeführten Messungen p c und c a sind die besten und stimmen auch am besten mit Groth's; die Messungen der Prismenzone sind schlecht.

Durch das vorliegende Resultat, welches das β-Picolin aus Glycerin als identisch erkennt mit der von Baeyer aus Acroleïnammoniak gewonnenen Verbindung, ist die Vermuthung Weidel's: in der letztgenannten läge ein γ-Picolin vor, als eine irrige erwiesen.

Was die abweichenden Resultate der von Ditscheiner ausgeführten Messungen mit den hier vorliegenden anbetrifft, so scheinen dieselben dadurch erklärt, dass in der Weidel'schen Veröffentlichung wahrscheinlich eine Verwechselung stattgefunden hat[1]).

Mit Quecksilbercyanür giebt die salzsaure Lösung des β-Picolins einen anfangs pulvrigen, später kleine Nadeln bildenden Niederschlag; mit Wismuthnitrat giebt die Base ebenfalls eine weisse, flockige Fällung.

Die Bildungsweise des β-Picolins

aus Glycerin und Acetamid mit Hülfe des wasserentziehenden Phosphorsäureanhydrides mag durch folgende Formeln ausgedrückt werden, wenn man erkannt hat, dass das Acetamid hier nichts Anderes als eine passende Ammoniakquelle ist.

---

[1]) Privatmittheilung.

In der I. Phase wird aus dem Glycerin durch das wasserentziehende Phosphorsäureanhydrid Acroleïn gebildet:

$$CH_2OH\,CHOH\,CH_2OH - 2H_2O = CH_2{=}CH{-}COH.$$

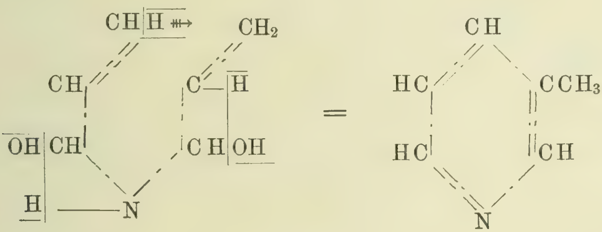
In der II. Phase verbindet sich das Acroleïn mit Ammoniak zu Acroleïnammoniak:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + COH{-}CH{=}CH_2 = N\begin{cases}H\\CHOH{-}CH{=}CH_2.\\H\end{cases}$$

Alsdann vereinigt sich ein Molekül Acroleïnammoniak mit einem Molekül Acroleïn zu einem hypothetischen Zwischenproduct,

$$N\begin{cases}CHOH{-}CH{=}CH_2\\H\\CHOH{-}CH{=}CH_2\end{cases}$$

aus welchem sich endlich die Elemente zweier Moleküle Wasser abscheiden, so dass unter der gleichzeitig stattfindenden Umlagerung eines Wasserstoffatomes sich die bisher offne Kette mit den zwei doppelt gebundenen (labilen) Endgliedern schliesst und β-Picolin entsteht:



Darstellung des Methyläthylpyridins.

In der Hoffnung zu einem nächsthöheren Homologen des Picolins zu gelangen, wendete ich anstatt des aus dem Glycerin durch Wasserentziehung gebildeten Acroleïns den Acetaldehyd an, und schloss sein Condensationsprodukt — den Paraldehyd — mit 3 Theilen Acetamid und 2 Theilen Phosphorsäureanhydrid in Selterwasserflaschen ein, die ich 16—20 Stunden in einem Oelbade auf 160° erhitzte.

Ich erhielt so ein gleichmässig braunes, dickflüssiges Reactionsproduct, das auf die gewöhnliche Weise auf Basen untersucht, in der That ein klares, farbloses Oel von dem bekannten Collidingeruch lieferte und nach langandauernder Trocknung bei 175—179° sott.

Die Analysen, einmal mit 0.2171, dann mit 0.1756 und bei der Stickstoffbestimmung mit 0.2870 g ausgeführt, ergaben einen Gehalt an

	I.	II.	III.	Ber. f. $C_8H_{11}N$
C	78.23	78.99	—	78.34 pCt.
H	9.31	9.25	—	9.09 »
N	—	—	11.69	11.57 »

Die Platindoppelverbindung: $(C_8H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in besonders schönen, anscheinend rhombischen Tafeln von dunkelorangegelber Farbe und verwittert, eine hellgelbe Farbe annehmend, schnell an der Luft. — Von diesem Salz wurde gleichzeitig mit dem Platinsalz, welches Dürkopf[1]) aus Aldehydcollidin gewonnen und einer Methyläthylverbindung zu erkennen zu müssen glaubt[2]), eine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt, die bei beiden Verbindungen vollkommen übereinstimmend genau 180° ergab.

In Anbetracht dieser Thatsache und der weiteren, dass die beiden in Frage stehenden Collidine im Grunde genommen auf gleiche Art entstanden, darf man wohl die Identität derselben mit einander nicht bezweifeln.

Für einen Oxydationsversuch lag mir leider nicht genügend Material vor.

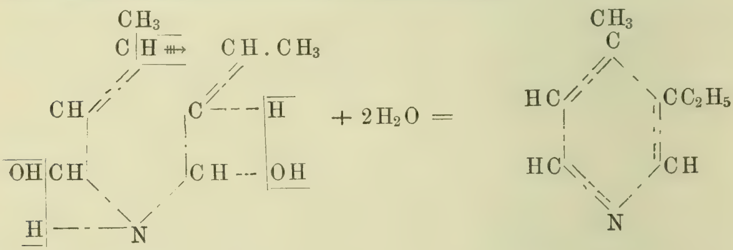
Das Goldsalz: $C_8H_{11}N . HCl . AuCl_3$, ist, übereinstimmend mit den Angaben von Herzig[3]), in Wasser leicht löslich, krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 72°.

Das Pikrat: $C_8H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet sehr schöne, grünlichgelbe (rhombische?) Tafeln, die bei 157°, ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen.

Die Bildungsweise

dieses Collidins aus Paraldehyd, Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid kann man sich ganz analog der für β-Picolin mitgetheilten graphisch darstellen.

Aus dem sogenannten Tetrelallylammoniumoxydhydrat von Heintz und Wislicenus[4]), welches identisch ist mit dem Oxytetraldin von Schiff[5]): einer Verbindung zweier Moleküle Crotonaldehyd mit einem Molekül Ammoniak, entsteht durch Austritt von Wasser und Umlagerung eines Wasserstoffatomes ein Methyläthylpyridin.



[1]) C. Dürkopf, diese Berichte XVIII, 928.

[2]) Hr. Dürkopf wird seinerzeit darüber nähere Mittheilung machen.

[3]) Herzig, Monatshefte II, 404.

[4]) Heintz und Wislicenus, Poggendorff's Ann. 105, 577.

[5]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. Supplem. VI, 19.

Darstellung von Parvolin.

Als Propionaldehyd, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid in ähnlicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen längere Zeit in einer Flasche auf 160—170° erhitzt wurde, erhielt ich als Reactionsproduct einen dunkelbraunen, dickflüssigen Syrup, aus welchem sich bei entsprechender Behandlung ein basisches Oel von pyridinartigem Geruch gewinnen liess. Bedauerlicher Weise liess sich indessen kein bestimmter Siedepunkt dafür angeben: der grösste Theil destillirte zwischen 222—225°, doch ging sowohl unterhalb wie oberhalb dieser Temperatur eine nicht unbeträchtliche Menge Base über.

Die Analysen von der Fraction 222—225 ergaben, bei I. mit 0.2287, bei II. mit 0.2917, bei III. mit 0.1673, bei IV. mit 0.1968 g ausgeführt, folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet für			
	I.	II.	III.	IV.	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
N	8.93	8.85	8.69	—	10.37	9.40	8.59	7.91 pCt.
C	—	—	—	76.42	80.00	80.54	80.98	81.35 »
H	—	—	—	9.92	9.63	10.07	10.43	10.73 »

Das Platinsalz der Hauptfraction fiel als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Umkrystallisiren in kleine, warzenförmig aneinander gelagerte Nädelchen verwandelte. Die Mutterlauge wurde an der Luft stark roth.

Die Verbrennung dieses Salzes, das bei 251° schwarz wurde ohne zu schmelzen, ergab (mit 0.1308 g):

		Während der Theorie fordert für		
		C_9	C_{10}	C_{11}
C	30.93	30.47	33.93	35.90 pCt.
H	4.33	3.95	4.52	4.89 »

Wenn man nun auch aus der letztmitgetheilten Analyse wird muthmaassen können, dass man es hier mit dem Parvolin, $C_9H_{13}N$, zu thun hat, so liess andererseits doch der viel zu geringe Kohlenstoff und Stickstoffgehalt, den die Verbrennung der Base selbst ergab, die Vermuthung aufkommen, dass die vorliegende Verbindung noch unabgespaltene Sauerstoff- und Wasserstoffatome enthalte und wahrscheinlich anfangs nicht hoch genug erhitzt worden sei. Deshalb wurden noch einmal alle Fractionen in einer Flasche vereinigt, mit etwas Phosphorsäureanhydrid versetzt und 2 Tage bei etwa 190° digerirt. Aus dem dunklen Reactionsprocess konnte nun ein fast farbloses, basisches Oel gewonnen werden, das an der Luft nur wenig dunkler wurde und zum bei Weitem grössten Theil bei 196—200° sott, von dem aber auch zwischen 200 und 210° eine nicht ganz unbeträchtliche Menge überging.

Die Analysen davon ergaben, bei I. mit 0.1523, bei II. mit 0.1719, bei III. mit 0.2362 g ausgeführt, für:

	I.	II.	III.[1]	Die Berechnung verlangt für $C_9H_{13}N$
N	9.84	—	—	9.40 pCt.
C	—	78.81	79.69	80.00 »
H	—	10.03	9.83	9.63 »

Somit ist es denn wohl kein Zweifel, dass hier das Parvolin von A. Waage[2]) aus Propionaldehydammoniak vorliegt, dessen Siedepunkt bei 198—200° angegeben ist.

Das Platinsalz der hier erhaltenen Base krystallisirt in hübschen kleinen Nadeln, das Pikrat in besonders schönen, grossen, gelben Tafeln.

Die Bildung des Parvolins

aus Propionaldehyd verläuft nicht ganz in derselben Weise wie diejenige des Collidins aus Paraldehyd; wäre dieses der Fall, so müsste Viridin entstehen nach der Gleichung:

$$4\,C_3H_6O + NH_3 = 4\,H_2O + C_{12}H_{19}N.$$

Da A. Waage für die Bildung des Parvolins aus Propionaldehydammoniak eine Formel aufstellt, die er selbst bereits wegen der bei der Oxydation entstehenden Dicarbonsäure als unrichtig erkennt, so möchte ich folgende graphische Darstellung versuchen, die nach dem altem Princip vorgehend, ein zweifach substituirtes Pyridin, nämlich die Methyl-(iso)-propylverbindung entstehen lässt. Allerdings muss ich dabei mit Waage annehmen, dass sich 2 Wasserstoffatome abspalten und event. den gegenwärtigen ungesättigten Aldehyd ($C_6H_{10}O$) zu Hexylalkohol reduciren.

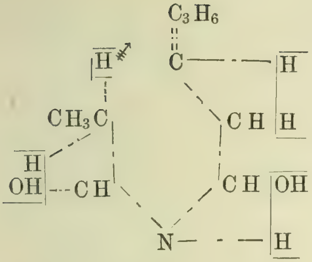
Aus Propionaldehyd wird durch Wasserentziehung zunächst der ungesättigte Aldehyd, $CH_3.CH_2.CH = CH - CH_2CHO$, gebildet.

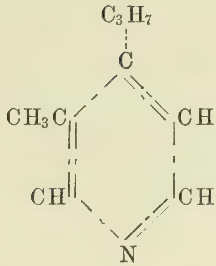
Alsdann verbindet sich ein Molekül Ammoniak sowohl mit einem Molekül dieser Verbindung, als auch mit einem Molekül Propionaldehyd, und dieses hypothetische Zwischenproduct geht durch Abspaltung eines Moleküls Wasserstoff, zweier Moleküle Wasser und Umlagerung eines Wasserstoffatomes in Parvolin über:

---

[1]) Verbrennung No. III wurde zum grössten Theil in reinem Sauerstoffstrom ausgeführt, da die Base ausserordentlich schwer verbrennlich ist, was auch bereits A. Waage angegeben hat.

[2]) A. Waage, Monatshefte (1883) IV, 721.





Meiner früher[1]) gemachten Mittheilung über das β-Pipecolin, $C_6H_{13}N$, habe ich noch Einiges über die Methylirung dieser Base hinzuzufügen.

Etwa 5 g der Hydrobase wurden in 20 g Methylalkohol gelöst und nach und nach mit einem kleinen Ueberschuss an der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Da die Lösung sich dabei nur wenig erwärmte, wurde zur Beschleunigung des Processes während 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Zusatz von Kali erhielt ich als überdestillirendes Reactionsproduct eine kleine Menge nach Piperidin riechende, wasserklare Base, die sich durch ihren Siedepunkt (123—124° uncorr.) und die bei der Analyse gegebenen Zahlen als unverändertes Pipecolin characterisirte. Bei der Stickstoffbestimmung wurden mit 0.2308 g

	Gefunden	Während berechnet war für Pipecolin	Methylpipecolin
N	14.31	14.14	12.5 pCt.

Somit war kein Monomethylsubstitutionsproduct des β-Pipecolins entstanden.

Der stark alkalische Kolbeninhalt, aus dem das eben besprochene Destillat stammte, wurde alsdann mit festem Kali versetzt, und, indem sich dieses löste, schied sich eine feste, krystallinische Verbindung von hellgelber Farbe ab.

Durch Absaugen wurde dieselbe von der Mutterlauge befreit und darauf aus Aceton umkrystallisirt. Sie stellt, auf diese Weise gereinigt, eine vollkommen weisse, in Nadeln krystallisirende, bei 191° sinternde und bei 192.5° schmelzende Masse dar.

Die Analyse ergab mit 0.1812 g:

		Ber. f. $C_8H_{18}NJ$
C	37.32	37.65 pCt.
H	7.14	7.06 »

Von diesem Jodmethyladditionsproduct des Methylpipecolins wurde ein Theil mit Chlorsilber geschüttelt und lange digerirt; nach Besei-

[1]) Ad. Hesekiel, diese Berichte XVIII, 911.

tigung des Jodsilbers und Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid bildete sich ein hellorangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer und in Alkohol und Aether unlöslich ist.

Der Schmelzpunkt dieses Platinsalzes konnte wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmt werden; bei 226° wird das Salz braun, bei 234° schwarz.

Die Analyse mit 0.2056 g ergab 0.0603 g Platin, d. h.

		anstatt der für $C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$ berechneten
Pt	29.33	29.37 pCt.

Kiel, den 9. November 1885.

604. A. Ladenburg: Piperidin aus Pentamethylendiamin.

(Eingegangen am 25. November.)

Bei den jüngst, im letzten (16.) Heft dieser Berichte, veröffentlichten Untersuchungen, war insofern ein Abschluss erlangt worden, als die vollständige Synthese des Piperidins gelungen war. Dieses Resultat wurde durch eine Reaction erreicht, bei der als Hauptproduct Pentamethylendiamin entstand. War auch so ein Zusammenhang beider Körper dargethan, so war es doch noch nicht gelungen, aus dem Diamin das Imin zu gewinnen, während doch gerade die Möglichkeit einer solchen Reaction, durch die Verwandlung der Diamide in Imide nahegelegt, den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen gebildet hatte. Ich habe daher meine Bemühungen nach dieser Richtung fortgesetzt, und kann heute schon über ein abschliessendes Resultat berichten.

Die Spaltung des Pentamethylendiamins in Piperidin und Ammoniak verläuft nämlich verhältnissmässig glatt beim Erhitzen des Chlorhydrats, und zwar, wie ich glaube, am besten bei raschem Erhitzen. Da nun, wie ich mich überzeugt habe, das Piperidinchlorhydrat scheinbar unzersetzt verflüchtigt werden kann, so habe ich, um meinen Zweck zu erreichen, Pentamethylendiaminchlorhydrat in Mengen von 5—10 g einer raschen Destillation unterworfen.

Das zur Zersetzung benutzte Salz war durch Reduction von Trimethylencyanür gewonnen und wurde, um es von event. vorhandenem Piperidinchlorhydrat zu befreien, mehrmals mit absolutem Alkohol ge-

waschen. Die Reinheit dieses Salzes wurde dann noch durch eine Chlorbestimmung festgestellt:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2$ 2HCl
Cl	40.64	40.50 pCt.

Etwa 18 g dieses Salzes wurden in Glaskugeln einer raschen Destillation unterworfen, das Product in Wasser gelöst und mit wässriger Kalilauge abermals destillirt, wobei nur die ersten Antheile aufgefangen wurden. Dass viel Ammoniak entstanden war, zeigte schon der Geruch. Das Destillat wurde zur vorläufigen Trennung davon nach dem Versetzen mit starker wässriger Kalilauge wiederholt mit kleinen Mengen von Aether ausgeschüttelt und, dem Aether die Base durch Salzsäure entzogen. Zur Entfernung der letzteren wurde das Chlorhydrat eingedampft. Die Menge des trocknen Salzes betrug etwa 8 g.

Dieses wurde nun in Nitrosoverbindung verwandelt und diese in üblicher Weise abgeschieden. Der Siedepunkt lag bei 214—216° (Nitrosopiperidin siedet bei 214—217°). Dieses wurde nun wieder in Chlorhydrat verwandelt und abermals mit wässrigem Kali destillirt, wobei mit den ersten Antheilen eine in Wasser vollständig lösliche Base überging. Sie wurde aus der Lösung durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Der Siedepunkt derselben lag bei 101 bis 104°, also etwas niedriger als er gewöhnlich für Piperidin gefunden wird. Die Base besass übrigens alle charakteristischen Eigenschaften des Piperidins. Sie wurde abermals in Chlorhydrat verwandelt und dieses obgleich farblos aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. So wurden schöne, farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 234 bis 236° erhalten, deren Analyse folgende Resultate lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}NHCl$
C	49.53	49.42 pCt.
H	9.83	9.88 »

Ein Theil desselben wurde in Platinsalz verwandelt, dieses durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht und nach dem Waschen mit Aether-Alkohol getrocknet. Der Schmelzpunkt des sehr schön krystallisirten Salzes wurde diesmal bei 195—196° gefunden[1]).

Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_{12}NCl)_2PtCl_4$
Pt	33.44	33.58 pCt.

[1]) Es scheint, dass das Piperidinchlorhydrat beim Umkrystallisiren aus Alkohol eine geringe Zersetzung erleidet. Dafür sprechen wenigstens die folgenden Versuche. Das Platinsalz, aus natürlichem Piperidin dargestellt, schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 185° und ergab 33.2 pCt. Platin statt 33.58 pCt. Nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wo es in besonders schönen Prismen erhalten wurde, schmolz es bei 180—181° und lieferte nur noch 32.95 pCt. Platin.

Auch das Golddoppelsalz wurde noch dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissen Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 204 bis 206° beobachtet. Auch sonst zeigte es alle Eigenschaften des Piperidingoldchlorids. Von einer Analyse wurde desshalb abgesehen, da der Nachweis, dass hier Piperidin und zwar im Zustand vollständiger Reinheit vorlag, zweifellos erbracht ist.

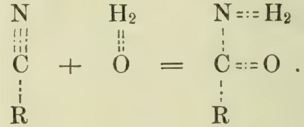
Hrn. Dr. Laun sage ich auch diesmal für seine werthvolle Unterstützung besten Dank [1]).

605. B. Rathke: Ueber Additionsproducte der Cyanverbindungen und über die Constitution des Dicyandiamids und Melamins.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Neigung der Cyanverbindungen, Additionsproducte zu bilden unter Lösung der mehrfachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff des Cyans, ist allgemein bekannt. Gleichwohl scheint mir noch nicht hingewiesen worden zu sein auf eine Regelmässigkeit, welche in einer ganzen Klasse derartiger Vorgänge deutlich hervortritt. Vereinigt sich nämlich eine Cyanverbindung mit den Elementen einer solchen Verbindung, welche unter günstigen Umständen in zwei zweiwerthige Gruppen zerspalten werden kann, wie $H_2{=}O$, $NH{=}H_2$, $CO{=}O$, so heftet sich die eine dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere an das Stickstoffatom des Cyans, indem die dreifache Bindung dieser beiden Atome in eine einfache übergeht.

1. Anlagerung von H_2O; von H_2S.



---

[1]) Hier sei mir noch gestattet, zu erwähnen, dass in der im letzten Heft der Berichte mitgetheilten Tabelle (S. 2965) über monalkylirte Pyridine das von Cahours und Etard entdeckte β-Propylpyridin, Sdp. 170—171°, zuzufügen ist, und dass der letzte Satz der folgenden Abhandlung (S. 2969) heissen muss: Es war also nicht nur, wie Hantzsch schreibt, der niedrige Siedepunkt der Base, der mich zu Ansicht führte.

Die Nitrile nehmen Wasser oder Schwefelwasserstoff auf und verwandeln sich in Säureamide oder -thiamide. Cyanamid und Phenylcyanamid vereinigen sich mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelharnstoff und Phenylschwefelharnstoff, z. B.:

$$\begin{array}{l} N \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ NH.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} H_2 \\ \vdots \\ S \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ CS \\ \vdots \\ NH.C_6H_5 \end{array} .$$

Ebenso kann Cyanamid (bei Gegenwart von Säuren) unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Harnstoff übergehen. Die Entstehung eines Esters $NH_2.CO.SCH_3$ bei der Einwirkung starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Methylalkohol [1]) kann so interpretirt werden, dass zunächst entstehendes Rhodanmethyl Wasser aufnimmt:

$$\begin{array}{l} N \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ S.CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H_2 \\ \vdots \\ O \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ S.CH_3 \end{array} .$$

Dem entsprechend wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Rhodanäthyl der Ester der Dithiocarbonsäure erhalten. [2])

Alkohol und Mercaptan wirken auf Cyanverbindungen nicht in gleicher Weise wie Wasser und Schwefelwasserstoff, weil aus ihnen nicht O oder S, sondern nur $O.C_2H_5$ und $S.C_2H_5$ abgespalten wird. So erhielt Pinner [3]) aus Nitrilen und Alkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff Verbindungen: $R.C\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array}$.

2. Anlagerung von Ammoniak und Aminen; von Hydroxylamin.

Durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin wurde das Salzsäuresalz eines Amidins erhalten [4]):

$$\begin{array}{c} N \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ R \end{array} + \begin{array}{l} H_2 \\ \vdots \\ N.C_6H_5 \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}N.C_6H_5 . \\ \vdots \\ R \end{array}$$

[1]) Blankenhorn, Journ. f. pr. Chem. [2] 16, 358.

[2]) Jeaujeau; Salomon und Conrad, Journ. f. pr. Chem. [2] 10, 29.

[3]) Pinner, diese Berichte XVI, 352.

[4]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 348.

Ebenso erhielt Tiemann[1]) aus Nitrilen und Hydroxylamin eine Reihe von Oxyamidinen:

$$\begin{array}{c} N \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ R \end{array} + \begin{array}{c} H_2 \\ \vdots \\ N.OH \end{array} = \begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}N.OH. \\ \vdots \\ R \end{array}$$

Ein ganz analoger Vorgang ist die Vereinigung von Cyanamid mit Ammoniak oder Hydroxylamin zu Guanidin oder Oxyguanidin.

In gleicher Weise möchte aber auch zu erklären sein die Entstehung der Schwefelharnstoffe aus dem Rhodanammonium. Ich wähle, um dieses zu zeigen, den Monophenylthioharnstoff. Obgleich den Schwefelharnstoffen selbst wohl die symmetrische Constitution $\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ CS \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$ u. s. w. zukommt, so bilden sie doch bekanntlich Salze (die aromatischen Thioharnstoffe lösen sich in Kalilauge) und Alkylsubstitutionsproducte, welche letztere unzweifelhafte Mercaptide sind und sich von einer unsymmetrischen Form des Harnstoffs $\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}NH \\ \vdots \\ SH \end{array}$ ableiten. Deshalb ist es erlaubt, die Entstehung des Phenylthioharnstoffs beim Kochen von Anilin mit Rhodanammoniumlösung in der Weise zu deuten, dass zunächst eine Anlagerung des Anilins in der beschriebenen Weise stattfindet,

$$\begin{array}{l} N \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ S.NH_4 \end{array} + \begin{array}{c} H_2 \\ \vdots \\ N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}N.C_6H_5, \\ \vdots \\ S.NH_4 \end{array}$$

worauf dann NH_3 abgespalten und das restirende

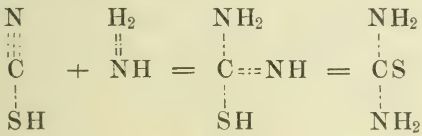
$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}N.C_6H_5 \\ \vdots \\ SH \end{array} \quad \text{zu} \quad \begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}S \\ \vdots \\ NH.C_6H_5 \end{array}$$

umgelagert wird. Folgende Thatsachen nöthigen, wie mir scheint, dazu, dieser Interpretation vor der sonst gebräuchlichen und einfacheren den Vorzug zu geben. Einmal fand Clermont, dass fertig gebildetes

---

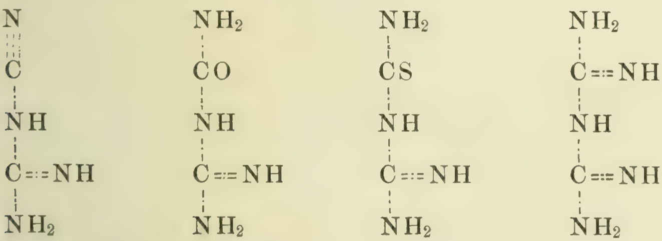
[1]) Tiemann, diese Berichte XVII, 126, und spätere Mittheilungen.

sulfocyansaures Anilin auf keine Weise mehr zu dem isomeren Phenylthioharnstoff sich umlagert. Sodann habe ich jetzt beobachtet, dass eine concentrirte Lösung des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs beliebig lange mit Anilin gekocht werden kann, ohne dass eine Einwirkung stattfindet, während Rhodanammonium in gleicher Weise behandelt mit Leichtigkeit grosse Mengen des gewünschten Productes liefert. Es kann also Phenylthioharnstoff aus keiner der beiden ihm scheinbar viel näher stehenden Verbindungen erhalten werden, weder aus sulfocyansaurem Anilin, noch aus Schwefelharnstoff, vielmehr ist das Sulfocyanammonium seine eigentliche Muttersubstanz. Der Analogie nach ist die Bildung des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs nun so zu erklären, dass beim Erhitzen des Rhodanammoniums Dissociation in Ammoniak und Säure stattfindet, welche dann zum Theil sich nicht mehr zu dem ursprünglichen Salze zusammenfügen, sondern nach der Gleichung:



zu Schwefelharnstoff.

Als eine Cyanverbindung, nämlich als Cyanguanidin, ist wahrscheinlich auch das Dicyandiamid zu betrachten. Dafür spricht seine grosse Neigung, Additionsproducte zu bilden, wie sie den Cyanverbindungen eigenthümlich ist, und die vollkommene Analogie dieser Vereinigung mit den eben betrachteten Vorgängen. Die Zusammenstellung der bezüglichen Formeln lässt diese Analogie deutlich hervortreten. Dicyandiamid nimmt leicht Wasser, Schwefelwasserstoff [1]) und Ammoniak auf unter Bildung von Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff und Biguanid, über deren Constitution kein Zweifel bestehen kann.

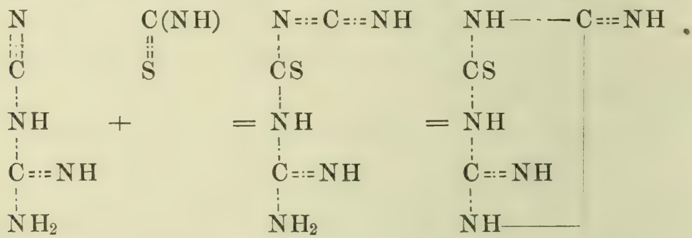


Cyanguanidin — Guanylharnstoff — Guanylthioharnstoff — Biguanid.

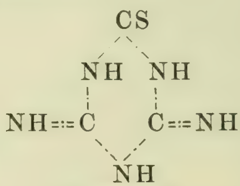
---

[1]) Vergl. Bamberger, diese Berichte XVI, 1459.

Entscheiden wir uns dieserhalb dafür, das Dicyandiamid als eine Cyanverbindung anzusehen, so gelangen wir aber sogleich zu einer weiteren Ausdehnung der oben gegebenen Regel. Bamberger [1]) hat nämlich gezeigt, dass Dicyandiamid unter geeigneten Bedingungen Kohlensäure aufnehmen kann, um in Melanurensäure überzugehen. Und ich habe neuerdings die Beobachtung gemacht (worüber ausführlichere Mittheilung demnächst folgen soll), dass es sich sehr leicht mit Sulfocyansäure verbindet, indem es damit Thioammelin erzeugt. Um diesen Körper zu erhalten, und zwar fast in der Hälfte der theoretischen Ausbeute, braucht man nur Dicyandiamid mit Sulfocyanammonium und Salzsäure zu vermischen und im Wasserbade zur Trockne zu dampfen. In vollkommener Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Wassers oder des Ammoniaks spaltet sich die Sulfocyansäure zunächst in die beiden zweiwerthigen Bruchstücke S und und C (NH), welche sich resp. mit dem Kohlenstoff und dem Stickstoff des Cyans vereinigen, worauf dann noch Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet unter gleichzeitiger Ringschliessung:



oder, symmetrischer geschrieben,



Thiammelin.

Ganz ebenso ist die Aufnahme von $CO_2 = CO + O$ und Entstehung von Melanurensäure zu formuliren.

Ich vermuthe, dass andere Cyanverbindungen ebenfalls und in der gleichen Weise solche Bruchstücke auch von kohlenstoffhaltigen Körpern werden aufnehmen können; es mögen derartige Reactionen bisher nur deshalb nicht beobachtet worden sein, weil die Aufmerksamkeit ihnen noch nicht zugewendet war. Ich erwarte Erfolg besonders von dem Kohlenoxysulfid und von den Aldehyden, da diese besonders leicht

[1]) Diese Berichte XVI, 1074.

in dem verlangten Sinne sich spalten, wie durch die Formeln CO≡S und R.CH≡O angedeutet wird. Auch das Kohlenoxychlorid könnte in der gleichen Weise reagiren.

Es mag hier noch eines Versuches Erwähnung geschehen, welcher angestellt wurde in der Hoffnung, die Constitution des Dicyandiamids als eines Cyanguanidins nachzuweisen. Bekanntlich polymerisirt sich das Cyanamid dann besonders leicht, wenn seine Lösung unter Zusatz von Ammoniak erwärmt wird. Dieses konnte darauf beruhen, dass ein Theil desselben sich zunächst mit Ammoniak zu Guanidin vereinigt (Ammoniaksalze wirken bekanntlich in dieser Weise) und dass das so entstandene Guanidin mit weiterem Cyanamid sich zu Cyanguanidin und Ammoniak umsetzt. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde das Guanidin, einer anderen Quelle entnommen, von vornherein zugesetzt. Innerhalb der wässerigen Lösung von 1 Molekül Cyanamid (frisch bereitet durch Entschwefelung von 1 Molekül Thioharnstoff) wurde 1 Molekül Guanidin aus seinem kohlensauren Salze durch die eben erforderliche Menge Barytwasser freigemacht, längere Zeit im Wasserbade digerirt und endlich zur Trockne verdampft. War obige Vermuthung richtig, so musste aus 1 Molekül Cyanamid und 1 Molekül Guanidin 1 Molekül Dicyandiamid entstanden sein; war dagegen das Guanidin gar nicht in die Reaction eingetreten, so konnte aus 1 Molekül Cyanamid nur $^1/_2$ Molekül Dicyandiamid erhalten werden. Das letztere traf ein [1]). Der Versuch hat also ein negatives Resultat ergeben und es bleibt unaufgeklärt, worauf die »katalytische« Wirkung des Ammoniaks beruht.

Bemerkenswerth ist es, dass aus dem Dicyandiamid verhältnissmässig leicht wieder Cyanamid losgelöst werden kann. Wird es nämlich mit Salmiak und Wasser auf 150° erhitzt, so entstehen bedeutende Mengen von chlorwasserstoffsaurem Guanidin; durch Extrahiren des Trockenrückstandes mit Alkohol wurde dasselbe vom Salmiak getrennt und mittelst des Goldsalzes nachgewiesen. Anscheinend noch leichter wird aus Dicyandiamid und Rhodanammonium das entsprechende Guanidinsalz gebildet; nach zweistündigem Erhitzen auf 130° war die Reaction vollendet und das Dicyandiamid verschwunden. — Das Guanidinsalz kann nicht dem Dicyandiamid selbst, sondern es muss daraus entstandenem Cyanamid seinen Ursprung verdanken, welches, in bekannter Weise mit dem Ammoniaksalz zusammentretend, dasselbe

---

[1]) Um das Dicyandiamid vom Guanidin trennen zu können, wurde letzteres in kohlensaures Salz übergeführt, indem man unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak mehrmals abdampfte; darauf wurde das Dicyandiamid mit absolutem Alkohol ausgezogen, Aus 4.5 g Schwefelharnstoff wurden erhalten 2.8 g Dicyandiamid (berechnet 2.5 g).

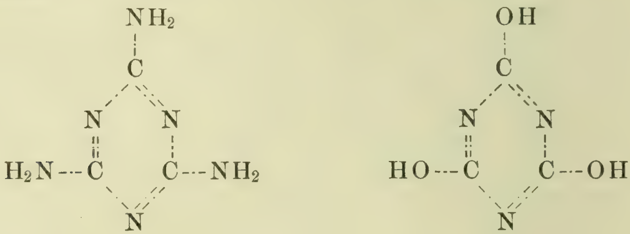
erzeugt hat. In beiden Fällen war gleichzeitig viel Ammoniak frei geworden und Kohlensäure gebildet, worauf das Dicyandiamid mit einem Theil des ersteren Biguanid, mit der letzteren Melanurensäure[1]) gebildet hatte. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$\begin{array}{l} NH.CN \\ \,| \\ C{=}NH \\ \,| \\ NH_2 \end{array} + 2H_2O = NH_2.CN + CO_2 + 2NH_3,$$

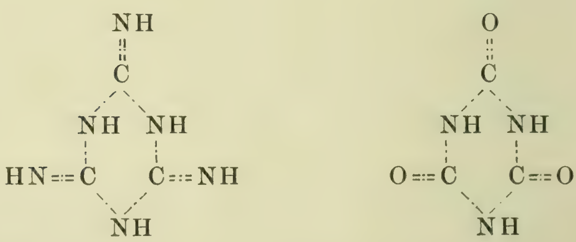
oder ob zunächst eine Spaltung in zwei Moleküle Cyanamid stattgefunden hat und Kohlensäure und Ammoniak nur secundäre Producte sind. Ich halte das erstere für wahrscheinlicher. — Uebrigens habe ich nicht unterlassen, das Guanidingoldchlorid zu analysiren, um einer etwaigen Verwechselung mit der entsprechenden Verbindung des Biguanids zu entgehen, welches übrigens leichter löslich ist und nicht in Nadeln, sondern in kurzen, derben Krystallen anschiesst. Statt der für das Guanidinsalz sich berechnenden 49.28 pCt. wurden 48.9 pCt. Gold gefunden.

Ganz kürzlich[2]) hat A. W. Hofmann die Constitution des Melamins und verwandter Verbindungen besprochen. Er zeigt, wie von dem Melamin und der Cyanursäure zwei Reihen isomerer Substitutionsproducte sich ableiten, und untersucht, welcher Reihe diese beiden Verbindungen selbst angehören, ob ihnen also die Formeln I oder II zukommen.

I)



II)



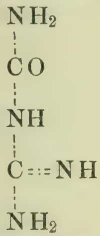
---

[1]) Vergl. Bamberger, diese Berichte XVI, 1074.

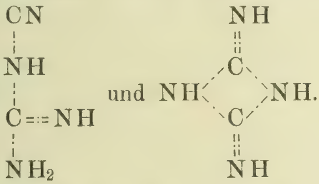
[2]) Diese Berichte XVIII, 2781.

Trotz einiger Schwierigkeiten entscheidet er sich aus gewichtigen Gründen für die »normale« Constitution, welche durch die Formeln I wiedergegeben wird.

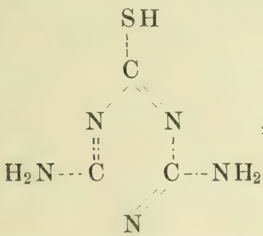
Jene Schwierigkeiten werden nun aber sehr erheblich vermehrt durch zwei Reactionen, nämlich durch die in Obigem besprochene Vereinigung des Dicyandiamids mit Sulfocyansäure zu Thiammelin und die mit Kohlensäure zu Melanurensäure. Nimmt man nämlich Rücksicht darauf, dass Dicyandiamid leicht durch Aufnahme von Wasser in Guanylharnstoff übergeht[1]), so sollte seine Formel aus der des letzteren,



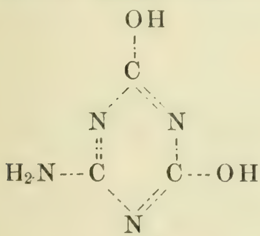
, erhalten werden durch Herausnehmen der Elemente des Wassers. Auf diese Weise ergiebt sich für dasselbe eine der beiden Formeln



Von keiner derselben aus kann man ohne Verschiebung von Wasserstoffatomen zu der Formel des Thioammelins,



noch weniger aber zu der der Melanurensäure,



[1]) Oder auch auf die entsprechende Bildung von Biguanid durch Ammoniak.

gelangen, d. h. zu denjenigen Formeln, welche man diesen Verbindungen geben müsste, um sie mit der »normalen« Cyanursäure in Uebereinstimmung zu bringen, während die Formeln des Typus II sich ganz einfach ergeben, wie oben bei Besprechung des Dicyandiamid gezeigt wurde. Es ist also geradezu unmöglich, eine Formel zu finden, welche alle Bildungsweisen und Metamorphosen dieser Klasse von Körpern ungezwungen erklärt, und soweit befinde ich mich in Uebereinstimmung mit Hrn. Hofmann. Aber ich glaube sogar, dass es niemals möglich sein wird, die wahre Constitution dieser Verbindungen zu ermitteln, — genauer gesagt die Stellung ihrer beweglichen Wasserstoffatome, nach deren Ersatz durch organische Radicale erst ein stabiles Gleichgewicht hergestellt wird, und dass wir daher berechtigt sind, uns unbedenklich beider Formeln neben einander zu bedienen. Mannigfache Erfahrungen der letzten Jahre nöthigten zu der Annahme, dass bei Substitutionen und anderen Vorgängen oft die normale Form einer Verbindung zunächst in eine Nebenform übergehe. So der Acetessigester, $CH_3 - CO - CH_2 - CO_2 . C_2H_5$, in die Nebenform, $CH_3 - C(OH) = CH - CO_2 . C_2H_5$, oder die Gruppe ($- CO - NH -$) der Lactame in die ($- C(OH) = N -$) der Lactime. Ein Hinweis auf diese letzteren liegt hier um so näher, als ihre Verdreifachung gerade die beiden streitigen Formeln der Cyanursäure ergiebt. — Nun kann zwar unzweifelhaft irgend welche Substanz immer nur eine Constitution besitzen; da wir aber diese (bisher wenigstens[1])) nur durch das Studium chemischer Umsetzungen ermitteln können, so sind unsere rationellen Formeln doch eigentlich nichts Anderes als Umsetzungsformeln, und so kann es gar wohl geschehen (was bereits von mehreren Seiten ausgesprochen ist), dass zwei Formeln für dieselbe Substanz ganz gleichberechtigt neben einander stehen — dann nämlich, wenn diese mit gleicher Leichtigkeit in zwei verschiedenen Richtungen sich umzuwandeln fähig ist. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung (besonders durch die schönen Arbeiten von Bernthsen und von Will[2])) die oben schon berührte Untersuchung über die Natur des Schwefelharnstoffs geworden, welche angestellt wurde in der Absicht, darüber zu entscheiden, ob diesem die symmetrische Constitution $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CS \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ oder

---

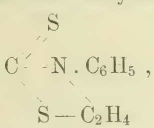
[1]) Ob die Beziehungen zwischen Constitution und physikalischen Eigenschaften künftig einmal einen sicheren Rückschluss auf erstere ermöglichen werden, muss dahingestellt bleiben.

[2]) Vergl. besonders Bernthsen und Friese, diese Berichte XV, 563 und 1530; Will, diese Berichte XV, 338.

die unsymmetrische $\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}{=}NH \\ \vdots \\ SH \end{array}$ zukommt. Für die letztere schien der Umstand zu sprechen, dass aus dem Schwefelharnstoff (und aus den alkylirten Schwefelharnstoffen, soweit sie noch unersetzten Wasserstoff enthalten) durch Jodäthyl mit grösster Leichtigkeit ein Mercaptid $\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C{=}{=}NH \\ \vdots \\ SC_2H_5 \end{array}$ erzeugt wird. Aber Bernthsen's Tetraphenylthioharnstoff kann nur symmetrisch constituirt sein und giebt denn auch kein Mercaptid, weil ihm der Wasserstoff fehlt, welcher entweder von vorne herein am Schwefel stehend oder im Moment der Reaction zu diesem herüberwandernd durch Aethyl ersetzt werden könnte. Für ihn giebt es keine Nebenform, dadurch scheint mir aber die Annahme einer solchen für die unvollständig substituirten Harnstoffe noch keineswegs ausgeschlossen.[1]) Genau ebenso liegt die Sache für die Sulfocyanursäure; zwar enthält ihr Aether unzweifelhaft die Gruppe $C{-}{-}S.CH_3$, in der Säure selbst aber kann ebensowohl $C{=}{=}S$ als $C{-}{-}SH$ angenommen werden.

Auf der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs und der Metalle beruht die prompte Wechselzersetzung der Salze im Gegensatz zu der trägen und unvollständigen Umsetzung organischer Verbindungen; wegen desselben Unterschiedes zwischen jenen Elementen und dem so schwer beweglichen Kohlenstoff sind die Salze Elektrolyte, die organischen Verbindungen im Allgemeinen nicht. Auf ganz derselben

[1]) Will hat gezeigt, dass der Phenyläthylendithiocarbaminsäureäther,



obgleich ihm solcher Wasserstoff ebenfalls fehlt, dennoch sich mit Jodmethyl verbinden kann zu einem Körper, welcher mit den schwächsten Basen behandelt, sogleich Mercaptan abspaltet. Ich möchte daraus keine weitgehenden Schlüsse auf die Natur des Schwefelharnstoffs ziehen, denn genannter Körper kann ganz wohl ein Sulfinjodid mit vierwerthig functionirendem Schwefel sein, während in den vorher besprochenen Additionsproducten oder wenigstens in den zugehörigen Basen, welche selbst hier darstellbar sind, z. B. in $\begin{array}{l} NH.C_6H_5 \\ \vdots \\ C{=}{=}N.C_6H_5 \\ \vdots \\ S.C_2H_5 \end{array}$ nur zweiwerthiger Schwefel angenommen werden kann.

Ursache beruht es nun auch, dass Isomerieen häufig verschwinden, sobald kohlenstoffhaltige Gruppen durch unorganische Radicale oder durch Metalle ersetzt werden. Schwerlich wird es jemals gelingen, dem Cyanmetall ein Isocyanmetall, der Cyansäure eine Isocyansäure an die Seite zu stellen, oder die Isomerie von Rhodanäthern und Senfölen, von Salpetrigsäureäther und Nitroäthan auf zugehörige Metallsalze auszudehnen. Und so ist es im Grunde gleichgültig, ob man z. B. die Cyanmetalle als M--CN oder als M---NC betrachtet, während man doch Alkylcyanide und -Isocyanide neben einander aus ihnen gewinnt.

606. W. Roser: Beobachtungen in der Campherreihe. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Bildung der Camphansäure.

Als nach der Vorschrift von Wreden Camphersäure aus Campher durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt und ihre Mutterlauge, nach Verdampfen der Salpetersäure, zur Entfernung der Camphoronsäure mit Barythydrat neutralisirt worden war, beobachtete ich beim Concentriren derselben die Ausscheidung eines schön krystallisirenden Baryumsalzes, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.3016 g gaben bei 100° 0.0350 Wasser und 0.1168 $BaSO_4$ 0.3766 g gaben 0.0441 Wasser.

	Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_4)_2Ba + 4H_2O$	Gefunden	
H_2O	11.94	11.6	11.71 pCt.
Ba	22.72	22.77	— »

Aus diesem Baryumsalz wurde eine gegen 200° schmelzende, salmiakähnlich krystallisirende, an der Luft verwitternde Säure gewonnen, deren directer Vergleich mit der aus Bromcamphersäureanhydrid dargestellten Camphansäure[1]) sie als mit dieser identisch erkennen liess.

[1]) Das Baryumsalz der Camphersäure wurde vor Kurzem von Woringer (Ann. Chem. Pharm. 227.5) beschrieben, nach ihm enthält es 3½ Molekül Wasser, er fand 10.5 und 11.3 pCt. Wasser.

Camphocarbonsäure (Campherkohlensäure).

Durch die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Champher erhielt Baubigny[1]) neben Borneolkohlensäure die Camphocarbonsäure, welcher nach ihrer Entstehungsweise die Formel $C_{10}H_{15}O.COOH$ zugeschrieben werden musste. Ueber die nähere Constitution der Säure hat man sich nicht geäussert, die Frage nach derselben fällt zusammen mit derjenigen nach der Constitution des Camphers, wenn man denselben als Keton auffasste, musste jene Säure wohl als Ketonsäure betrachtet werden und ihr Verhalten, nämlich der leicht stattfindende Zerfall in Campher und Kohlensäure liess vermuthen, dass sie eine β-Ketonsäure wie die Acetessigsäure sei. Die Beobachtungen Silva's[2]) und von R. Schiff und J. Puliti[3]) betreffend die Brom- und Chlorcamphocarbonsäure wiedersprechen dieser Auffassung nicht; J. Kachler und Spitzer[4]), welche die Camphocarbonsäure (Campherkohlensäure) ausführlich untersuchten und auch ihre Bildungsweise aus Bibromcampher[5]) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure kennen lehrten, schliessen dagegen aus der Existenz eines Natriumsalzes von der Zusammensetzung $C_{22}H_{31}NaO_6$, dass die Molekulargrösse jener Säure zu verdoppeln sei und dass sie kein Carboxyl enthalte, weil bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieselbe ein sauerstofffreies Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$ entsteht.

Diese Folgerung schien mir indessen nicht genügend begründet und ich beabsichtigte Versuche, in die Camphocarbonsäure Alkyle einzuführen wie in den Acetessigäther; dies ist mir zwar nicht gelungen, Bildungsweise und Eigenschaften des Aethers der Camphocarbonsäure dürften jedoch beweisen, dass derselben die früher angenommene Molekülgrösse $C_{11}H_{16}O_3$ zukommt und dass sie auch ein Carboxyl enthält.

Den Aether der Camphocarbonsäure erhält man leicht auf gewöhnliche Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure; nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser abgeschieden mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und sodann mit Chlorcalcium getrocknet destillirt der Aether unter nur geringfügiger Zersetzung (Geruch nach Campher) bei 276° (uncorr.) als farblose Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 15° zu 1.052 bestimmt wurde.

0.2499 g gaben 0.6388 Kohlensäure und 0.2046 Wasser.

---

[1]) Baubigny, Zeitschr. f. Chem. 1868, IV., 482.

[2]) de Santos e Silva, diese Berichte VI, 1092.

[3]) R. Schiff u. S. Puliti, diese Berichte XVI, 887.

[4]) Kachler und Spitzer, Wiener Monatshefte 1881, II., 233.

[5]) Dasselbe 1882, III., 212.

Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$		Gefunden
C	69.64	69.96 pCt.
H	8.92	9.09 »

Der Siedepunkt des Aethers 276° schliesst wohl die Möglichkeit aus, dass in demselben eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O_6$ vorliege; der Versuch eine Dampfdichtebestimmung zur Feststellung des Molekulargewichts zu machen, schien mir überflüssig zu sein. Die Existenz des von Kachler und Spitzer beobachteten sauren Salzes $C_{11}H_{15}NaO_3 . C_{11}H_{16}O_3$ kann auch in diesem Fall nicht maassgebend sein für die Beurtheilung der Molekulargrösse der Camphocarbonsäure.

Lässt man den Camphocarbonsäureäther längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge ohne zu erwärmen stehen, so wird derselbe verseift unter Rückbildung von Camphocarbonsäure. Eine Reduction der Camphocarbonsäure oder ihres Aethers mit Natrium in alkoholischer Lösung analog derjenigen des Camphers zu Borneol ist mir noch nicht gelungen.

Versetzt man die Lösung des camphocarbonsauren Natriums mit Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin, so beginnt sehr bald die Ausscheidung einer in schönen Nadeln krystallisirenden Hydrazinverbindung, welche sich jedoch an der Luft leicht verändert, sie wird harzig und färbt sich braun.

Nach den vorhandenen Beobachtungen darf man es als festgestellt ansehen, dass der Camphocarbonsäure die Formel $C_{11}H_{16}O_3$ zukommt, dass sie ein Carboxyl enthält und dass sie eine Ketonsäure ist.

Die Spaltung von Ketonsäuren beim Erwärmen in wässriger Lösung, wie sie bei der Camphocarbonsäure stattfindet, ist bis jetzt nur bei β-Ketonsäuren beobachtet; die α-Ketonsäuren sind weit beständiger, Phenylglyoxylsäure zerfällt nur bei der Destillation in Kohlensäure und Benzaldehyd. Das Verhalten dieser Säure kann jedoch als Analogiefall zu dem der Camphocarbonsäure angeführt werden und die Beziehung der letzteren als α-Ketonsäure zum Campher würde in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:

$C_9H_{15} . COH$	$C_9H_{15}CO . COOH$
Campher	Camphocarbonsäure.

Der Campher selbst würde denn als Aldehyd zu betrachten sein, für welche Auffassung die Entstehung der Campholensäure (des Oxycamphers) sowohl aus dem Camphoroxim nach Goldschmidt und Zürrer[1]) als auch aus dem β-Bibromcampher[2]) spricht.

---

[1]) Goldschmidt u. Zürrer, diese Berichte XVII, 2069.

[2]) Kachler u. Spitzer, Monatsh. f. Chem. 1882, III., 205.

Der aus Natriumcampher gewonnene Cyancampher Haller's [1]) ist als das Nitril der Camphocarbonsäure aufzufassen und die aus jenem durch Einwirkung von Kalilauge entstehende Oxycamphocarbonsäure scheint zu der Camphocarbonsäure in derselben Beziehung zu stehen wie die Campholsäure zu Campher:

$C_{10}H_{15}O . COOH$	$C_{10}H_{15}O . CN$	$C_{10}H_{17}O_2 . COOH$
Camphocarbonsäure	Cyancampher	Oxycamphocarbonsäure
$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{18}O_2$	
Campher	Campholsäure.	

---

607. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. V. [2])

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

In diesen Berichten theilte ich früher mit, dass bei der Condensation der Bernsteinsäure mit Phtalsäureanhydrid ausser dem von Gabriel untersuchten Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$

```
C6H4---C===CH---CH===C---C6H4
|      |              |    |
CO-----O              O---CO
```

eine Verbindung $C_{11}H_8O_4$, das Doppellacton der β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure

```
C6H4---C---CH2---CH2
|      |\         |
CO-----O O--------CO
```

sodann das Isoäthindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$ und eine vierte Verbindung entsteht, welche bei der Trennung der genannten Verbindungen, durch Krystallisation aus Anilin, in Form einer Anilinverbindung — ich bezeichne sie als Diphtalsuccinanilid — erhalten wird. In dem Nachstehenden stelle ich die im Verlaufe der Untersuchung jener Verbindungen noch gemachten Beobachtungen zusammen.

1. Derivate des Aethindiphtalyls.

In Alkalien löst sich das Aethindiphtalyl beim Kochen leicht auf, wenn man etwas Alkohol zusetzt; die durch Salzsäure ausgefällte

[1]) Haller, Jahresbericht 1878, 644.

[2]) Frühere Mittheilungen vergl. diese Berichte XVII, 2619, 2623, 2770, 2775; diese Berichte XVIII, 802.

Aethylenbenzoylbenzoësäure wurde durch Behandlung mit Chloroform von einem rothgelben Farbstoff befreit und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 172° (nach Gabriel bei 165—166°).

Unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure geht die Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure $(C_6H_4(COOH)\cdots CO\cdots CH_2\cdots)_2$ in Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$ und ein Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$ über, welches von Gabriel auch durch directes Erhitzen jener Säure erhalten wurde; bei weiterer Einwirkung von Salzsäure geht auch diese Verbindung unter Abspaltung von Wasser in Aethindiphtalyl über. Durch weniger lange dauernde Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure erwartete ich jenes *α*-Anhydrid in grösserer Menge erhalten zu können, der Versuch lehrte eine isomere Verbindung kennen, welche ich als *β*-Anhydrid bezeichne.

Das *β*-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$ der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure wird leicht erhalten, wenn man jene Säure mit etwa der 10fachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr eine Stunde im Wasserbad erhitzt. Alkohol nimmt aus dem Reactionsproduct beim Kochen unter Zurücklassung von wenig Aethindiphtalyl die neue Verbindung auf, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden
C	70.13	69.53 pCt.
H	3.89	3.97 »

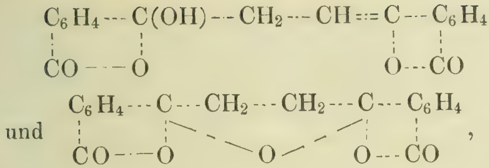
Das in Wasser unlösliche *β*-Anhydrid krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, in schönen bei 200 bis 202° schmelzenden Prismen. In kaltem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen wird es von demselben, wie das *α*-Anhydrid, in Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure verwandelt.

Die Entstehung des *β*-Anhydrids neben dem *α*-Anhydrid beobachtete ich auch beim Erhitzen der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure für sich.

Die Constitution des *α*-Anhydrids glaubte schon Gabriel durch die folgende Formel ausdrücken zu sollen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdots CO\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CO\cdots C_6H_4 \\ \vdots \hspace{14em} \vdots \\ CO \text{------------} O \text{------------} CO \end{array},$$

welche dessen Entstehung aus der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure verstehen lässt; um die Umwandlung jenes Anhydrids in Aethindiphtalyl zu erklären, müsste man jedoch dann eine intermediäre Rückbildung jener Säure annehmen. Für das *α*- und *β*-Anhydrid können auch folgende Formeln in Frage kommen:

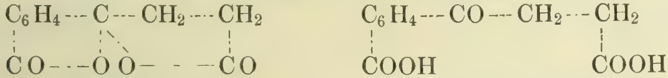


welche eine directe Umwandlung jener Verbindungen in Aethindiphtalyl verständlich erscheinen lassen, Beobachtungen, welche die Berechtigung der einen oder anderen erweisen könnten, habe ich jedoch nicht gemacht.

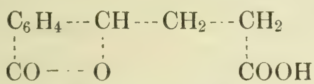
Leitet man in die alkoholische Lösung der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure unter Erwärmen Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich Nadeln des Aethindiphtalyls aus. Der durch Wasser als dicke Flüssigkeit ausgeschiedene Aether jener Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe, diese geht bald in Grün über und nach einiger Zeit findet eine reichliche Ausscheidung von Aethindiphtalyl statt. Unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure geht daher der Aether wie die Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure selbst in Aethindiphtalyl über.

2. Derivate des Doppellactons der β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure.

Früher berichtete ich über die Umwandlung dieses Doppellactons in die β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure und die Reduction dieser Säure zu Phtalid-β-propionsäure.



Doppellacton — Benzoylpropion-*o*-carbonsäure



Phtalid-β-propionsäure.

Ich habe nun noch das Verhalten des Doppellactons beim Erhitzen für sich, die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor und die Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe untersucht.

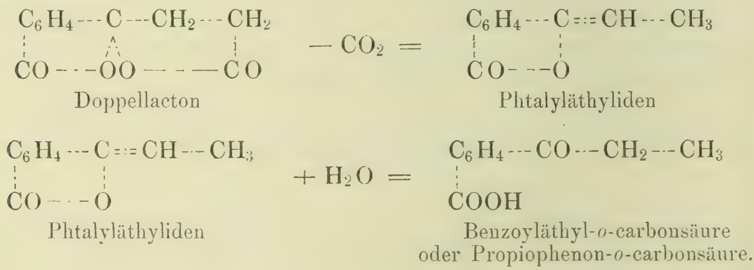
Verhalten des Doppellactons beim Erhitzen.

Das Doppellacton schmilzt bei 120° und zersetzt sich gegen 260° unter Abspaltung von Kohlensäure; um diese zu Ende zu führen wurde das Doppellacton einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf destillirt, es ging ein schwer flüchtiges Oel über, während als Rückstand ein schwarzes,

in Wasser unlösliches Harz zurückblieb. Das in der Vorlage bald fest werdende Oel wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, in diesem ist dasselbe auch beim Kochen wenig löslich, in Alkohol ist es leicht löslich. Die als Phtaläthyliden zu bezeichnende Verbindung krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 67—69° schmelzen.

Durch Alkalien wird das Phtalyläthyliden beim Kochen gelöst und nach Zusatz von Salzsäure entzieht Aether dieser Lösung eine syrupförmige Säure, welche nach längerem Stehen krystallisirte. Diese schmolz bei 89—90° und man darf sie wohl als Benzoyläthyl-*o*-carbonsäure betrachten, welche Gabriel schon aus Phtalylpropionsäure erhielt und als Propiophenon-*o*-carbonsäure mit dem Schmelzpunkt 91—92° beschrieb.

Die Bildung des Phtalyläthylidens und der Propiophenon-*o*-carbonsäure aus dem Doppellacton ist nach den folgenden Gleichungen leicht verständlich:



Reduction des Doppellactons durch Jodwasserstoffsäure.

Erhitzt man das Doppellacton mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so findet theilweise Zersetzung desselben unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Kohlenwasserstoffs statt, während in kleiner Menge die γ-Phenylbutter-*o*-carbonsäure entsteht.

$$C_6H_4(COOH)CH_2-CH_2-CH_2-COOH.$$

Es wurde 1 g des Doppellactons, 0.5 g Phosphor und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der Inhalt der Röhre, aus zwei Schichten bestehend, wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt, um den dem Cymol ähnlich riechenden Kohlenwasserstoff zu entfernen, und dann die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und die ungelöst bleibende γ-Phenylbutter-*o*-carbonsäure abfiltrirt. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser lieferte dieselbe in kleinen, bei 138—139° schmelzenden, glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser sind dieselben nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol.

Das Baryumsalz dieser Säure wurde durch Neutralisiren derselben mit Barytwasser dargestellt, es konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da es in Wasser sehr leicht löslich ist; Alkohol fällt das Salz in Flocken, welche beim Erwärmen der Lösung krystallinisch werden. Die Analyse des Salzes gab die für die Formel $C_{11}H_{10}O_4Ba$ stimmenden Zahlen und beweist, dass die bei 138—139° schmelzende Säure γ-Phenylbutter-*o*-carbonsäure ist. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Ba$		Gefunden
Ba	39.94	39.33 pCt.

Das Silbersalz fällt bei Zusatz von Silbernitrat zur concentrirten Lösung des Baryumsalzes flockig aus, einer Reindarstellung zur Analyse ist jedoch seine grosse Löslichkeit hinderlich.

Einwirkung von Ammoniak in Wasser auf das Doppellacton.

Verdünntes Ammoniak löst das Doppellacton in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen aber färbt sich die Lösung violett und beim Kochen wird dieselbe ganz dunkel. Diese Färbung verschwindet beim längeren Stehen der Lösung wieder. Versetzt man die dunkelviolette erkaltete Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so wird die violette Verbindung in nur geringer Menge flockig gefällt und die schwach gelb gefärbte Lösung scheidet beim Erwärmen auf dem Wasserbade lange gelbliche Nadeln ab.

Für die letzteren habe ich den Namen β-Phtalimidylpropionsäure gewählt, ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus der Analyse zu $C_{11}H_9NO_3$.

Ber. für $C_{11}H_9NO_3$		Gefunden
C	65.02	65.49 pCt.
H	4.42	4.60 »
N	6.89	7.50 »

Die β-Phtalimidylpropionsäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich ist sie in heissem Alkohol; aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wird sie in haarfeinen, schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 225° liegt. Sie ist eine starke Säure, deren Salze jedoch nicht leicht rein zu erhalten sind, weil sie sich in Lösung beim Erwärmen zersetzen unter Bildung eines rothen Farbstoffs, welcher jenen fest anhaftet, daher gaben die Analysen der Salze unbefriedigende Zahlen.

Die Lösung des Calciumsalzes, durch Digeriren der Säure mit Kalkmilch und Ausfällen der überschüssigen Base mit Kohlensäure erhalten, färbt sich beim Concentriren roth und das Salz scheidet sich in einer die Flüssigkeit bedeckenden Haut aus; um anhaftenden Farbstoff möglichst zu entfernen, wurde dasselbe mit Alkohol ausgekocht.

Das lufttrockene Calciumsalz enthält 1/2 Molekül Wasser, welches beim Erwärmen auf 120° weggeht; die Analyse gab die für die Formel $C_{11}H_8NO_3ca + {}^1/_2H_2O$ stimmenden Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.89	4.10 pCt.
Ca	8.63	8.27 »

Das Baryumsalz, durch Digeriren der Säure mit frischgefälltem Baryumcarbonat gewonnen, ist in Wasser leichter löslich als das Calciumsalz; es scheidet sich in kleinen glänzenden, aber stark gefärbten Krystallen aus, welche statt der für $C_{11}H_8NO_3ba$ berechneten 25.37 pCt. Baryum 27.33 pCt. enthielten. Das Salz ist lufttrocken wasserfrei.

Das Silbersalz wird beim Versetzen der Lösung des Calciumsalzes mit Silbersalpeter flockig gefällt, es ist am Licht unbeständig und in Wasser ziemlich leicht löslich. Seine Analyse gab 34.04 pCt. Silber, statt der von der Formel $C_{11}H_8NO_3Ag$ verlangten 34.53 pCt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Doppellacton.

Verdampft man eine Lösung des Doppellactons in starkem, alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung violett und als Rückstand bleibt ein bald erstarrender Syrup von eigenthümlichem Geruch. Das Reactionsprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht farblos und rein zur Analyse erhalten, welche erwies, dass eine der Phtalimidylpropionsäure isomere Verbindung — sie mag als Phtalimidylpropiolacton bezeichnet werden — vorliegt.

	Ber. f. $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden
C	65.02	65.12 pCt.
H	4.43	4.66 »
N	6.89	7.07 »

Das Phtalimidylpropiolacton, $C_{11}H_9NO_3$, ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht in heissem Wasser oder Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, hellen, rautenförmigen Tafeln, welche gegen 205° unter Zersetzung und Rothfärbung schmelzen.

Mit den kohlensauren Salzen der Erdalkalien setzt sich das Phtalimidylpropiolacton nur bei andauerndem Kochen um, in Alkalien ist es dagegen auch in der Kälte leicht löslich, es entsteht eine schmutziggrüne Lösung, welche die Salze einer zweibasischen, sehr leicht löslichen Säure enthält. Dieser kommt nach den Analysen ihrer Salze die Formel $C_{11}H_{11}NO_4$ zu, indessen konnten jene nicht rein gewonnen werden, da ihre Lösungen keine Erwärmung vertragen.

Die Lösung des Baryumsalzes der Säure $C_{11}H_{11}NO_4$, durch Lösen des Phtalimidylpropiolactons in Barytwasser zuerst grünlich, dann schwach roth gefärbt erhalten, färbt sich nach Entfernung der überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure beim Erwärmen stärker roth; durch Alkohol wurde das Baryumsalz flockig gefällt und enthielt bei 110° getrocknet 36.25 pCt. Baryum; für $C_{11}H_9NO_4Ba$ berechnen sich 38.37 pCt. Baryum.

Das Calciumsalz, auf gleiche Weise dargestellt, wird durch Alkohol krystallinisch gefällt, es ist in Wasser wie das Baryumsalz sehr leicht löslich. Bei 110° getrocknet enthielt das Salz 16.29 pCt. Calcium, für $C_{11}H_9NO_4Ca$ berechnet man 15.44 pCt. Calcium.

Das Silbersalz wird durch Umsetzung des Calciumsalzes oder Baryumsalzes mit Silbernitrat als ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher sich nicht umkrystallisiren lässt, erhalten.

Die Analyse ergab 30.00 pCt. Kohlenstoff; 2.12 pC. Wasserstoff und 48.2 pCt. Silber; die Formel $C_{11}H_9NO_4Ag$ verlangt 30.34 pCt. Kohlenstoff; 2.06 pCt. Wasserstoff und 49.67 pCt. Silber.

Obwohl der Metallgehalt der Salze bedeutend von der Berechnung abweicht, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass ihnen eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_4$ zu Grunde liegt.

Kocht man das Phtalimidylpropiolacton mit Salzsäure und dampft sodann auf dem Wasserbade ein, so wird das Doppellacton zurückgebildet; löst man jene Verbindung in Ammoniak und erwärmt mit Salzsäure, so entstehen die charakteristischen Nadeln der β-Phtalimidylpropionsäure mit dem Schmelzpunkt 225°.

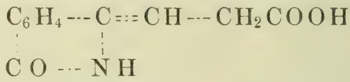
Die grosse Aehnlichkeit der Phtalimidylessigsäure mit der β-Phtalimidylpropionsäure lässt dieselben als Homologe erkennen. Gabriel[1]) hat ein Methylderivat der Phtalimidylessigsäure, die Phtalmethimidylessigsäure, durch Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure erhalten — auffallender Weise entsteht dasselbe nicht unter denselben Versuchsbedingungen wie die Phtalimidylessigsäure — und dadurch nachgewiesen, dass jener Säure nicht die Formel 1), welche ich für die richtige hielt,

```
    C6H---C---CH2COOH              C6H4---C===CH---COOH
1)  |     ||                   2)  |      |
    CO---N                         CO ---NH
```

weil mir die Darstellung eben jenes Methylderivates nicht gelang, sondern Formel 2) zukommt; danach ist auch die Constitution der

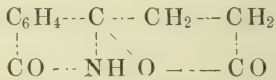
[1]) Diese Berichte XVIII, 2451.

Phtalimidylpropionsäure durch folgende Formel auszudrücken



β-Phtalimidylpropionsäure.

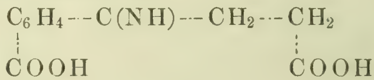
Das Phtalimidylpropiolacton steht dem Doppellacton noch näher als die Phtalimidylpropionsäure; da es sich mit den Carbonaten der Erdalkalien nur schwierig umsetzt, dürfte es kein Carboxyl enthalten, es kann, wie oben erwähnt, in jene Säure übergeführt werden, aber nicht umgekehrt die Phtalimidylpropionsäure in Phtalimidylpropiolacton. Als wahrscheinlichen Ausdruck seiner Constitution glaube ich daher die folgende Formel angeben zu dürfen:



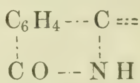
Phtalimidylpropiolacton,

welche seine Bildung aus dem Doppellacton und seine Umwandlung in Phtalimidylpropionsäure verstehen lässt.

Der durch Einwirkung von Alkalien aus dem Phtalimidylpropiolacton entstehenden zweibasischen Säure, $C_{11}H_{11}NO_4$, kommt dann vielleicht folgende Constitution zu:



Die beschriebene *β*-Phtalimidylpropionsäure und das Phtalimidylpropiolacton sind isomer mit der von Gabriel[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylpropionsäure dargestellten, als *α*-Phtalimidylpropionsäure zu bezeichnenden Verbindung und das in diesen und auch in der Phtalimidylessigsäure enthaltene Radikal Phtalimidyl:



ist auch in dem Phtalimidylbenzyl (nach Gabriel Benzalphtalimidin) und sehr wahrscheinlich in der aus Diphtalyllactonsäure mit Ammoniak nach Gräbe und Schmalzigaug[2]) entstehenden Verbindung $C_{16}H_9NO_3$ (Phtalimidylphtalyl) enthalten.

3. Diphtalsuccinanilid.

In den Anilinmutterlaugen des Isoäthindiphtalyls ist das Umwandlungsproduct der neben jenem bei der Condensation des Phtal-

[1]) Diese Berichte XI, 1014.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 228, 137.

säureanhydrids mit Bernsteinsäure erhaltenen, leichter löslichen, gelben Nadeln enthalten. Wenn man das Anilin abdestillirt, am besten mit Wasserdampf, so bleibt die neue Verbindung etwas braun gefärbt zurück und wird durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben rein erhalten. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}N_2O_4$.

Ber. f. $C_{30}H_{24}N_2O_4$		Gefunden			
C	75.63	75.63	75.88	75.12	pCt.
H	5.04	4.98	5.18	5.36	»
N	5.88		5.86		»

Um die Entstehung aus Phtalsäure, Bernsteinsäure und Anilin anzudeuten, bezeichne ich die Verbindung als Diphtalsuccinanilid; dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, schwerlöslich auch in heissem Alkohol, aus dem es am besten umkrystallisirt wird. Aus Anilin krystallisirt es in grösseren, schiefprismatischen Krystallen, aus Alkohol wird es als krystallinisches, weisses Pulver erhalten. Die Verbindung schmilzt nach vorheriger Gelbfärbung bei 267° unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Essigsäure färbt sich die Verbindung gelb und erleidet eine Umwandlung, welche auch bei längerem Erhitzen mit Anilin stattfindet.

Von alkoholischem Kali wird die Verbindung schon in der Kälte leicht gelöst, durch Wasser und Kohlensäure wird sie unverändert gefällt, auch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt die Verbindung nicht.

Die Umwandlung, welche das Diphtalsuccinanilid unter dem Einfluss von Säuren erfährt, wurde untersucht und zu dem Zwecke dasselbe mit Eisessig und concentrirter Chlorwasserstoffsäure mehrere Stunden gekocht. Das durch Wasser gefällte Reactionsproduct wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und in schönen, kleinen, gelben Prismen erhalten, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{30}H_{20}N_2O_2$ ergiebt; ich bezeichne die Verbindung als Diphtalsuccindehydranilid.

Ber. f. $C_{30}H_{20}N_2O_2$		Gefunden			
C	81.81	81.79	82.33	82.58	pCt.
H	4.54	4.77	4.80	4.82	»
N	6.36	6.51	6.40		»

Das Diphtalsuccindehydranilid ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Essigsäure ist es nur schwer löslich; bei 280° schmilzt es noch nicht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es unter Bildung einer Säure zersetzt, welche durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird. Da sie selbst nicht einheitlich erschienen, nicht um-

krystallisirt werden konnten und auch die Salze keine erfreulichen Eigenschaften zeigten, wurden dieselben nicht weiter untersucht.

Die Beziehung des Diphtalsuccinanilids zum Diphtalsuccindehydranilid ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

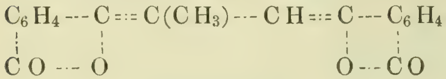
$$C_{30}H_{24}N_2O_4 - 2H_2O = C_{30}H_{20}N_2O_2,$$

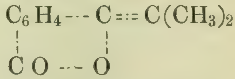
es findet eine Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus dem ersteren statt. Das Diphtalsuccinanilid, $C_{30}H_{24}N_2O_4$, enthält zwei Anilinreste, die Verbindung, welche mit dem Anilin in Reaction trat, demnach 18 Kohlenstoffatome; am einfachsten erscheint die Annahme, eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ vereinige sich mit zwei Molekülen Anilin:

$$C_{18}H_{10}O_4 + 2C_6H_5NH_2 = C_{30}H_{24}N_2O_4.$$

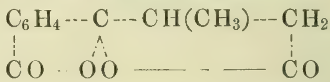
Diese Folgerung gab Veranlassung, das Verhalten des Aethindiphtalyls, welchem jene Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$ zukommt, gegen Anilin zu prüfen. Das Aethindiphtalyl lässt sich, wie Gabriel auch angiebt, aus Anilin umkrystallisiren, beim längeren Kochen damit entsteht indessen eine leicht in Anilin lösliche Verbindung, welche durch Säuren ausgeschieden, in nicht krystallisirbaren, in Alkohol leicht löslichen Flocken erhalten wird. Aethindiphtalyl giebt also nicht jenes Diphtalsuccinanilid, ob etwa eine isomere Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ demselben zu Grunde liegt, muss ich unentschieden lassen.

Als aus Phtalsäureanhydrid und Brenzweinsäure[1]) entstehende Condensationsprodukte beschrieb ich das Diphtalylpropin und Phtalylisopropyliden.


Diphtalylpropin


Phtalylisopropyliden

und sprach die Vermuthung aus, dass es gelingen werde, die dem Doppellacton homologe Verbindung darzustellen,



welche zu dem Phtalylisopropyliden in derselben Beziehung stehen würde, wie jenes Doppellacton zu Phtalyläthyliden. Diesbezügliche

---

[1]) Die zu den Condensationsversuchen benutzte Brenzweinsäure gewann ich aus Citraconsäure und glaube, dass sich dieser Weg empfiehlt, wenn es sich darum handelt, schnell grössere Mengen von Brenzweinsäure zu erhalten. Die Citraconsäure wurde in wässriger Lösung mit wenig mehr als der berechneten Menge Natriumamalgam behandelt, dann Salzsäure zugesetzt, um die Brenzweinsäure frei zu machen, eingedampft und der trockene Rückstand mit Aether extrahirt. Die aus diesem zuerst krystallisirenden Partien sind reine Brenzweinsäure.

Versuche waren jedoch vergeblich, es zeigte sich, dass auch, wenn die Reactionstemperatur möglichst niedrig bei 220° gehalten wurde, immer das Phtalylisopropyliden entsteht. Die Vermehrung der Brenzweinsäure gegenüber der Menge des Phtalsäureanhydrids ändert das Ergebniss des Reactionsverlaufs, insofern das Phtalylisopropyliden dann in grösserer Menge entsteht.

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Phtalylisopropyliden im geschlossenen Rohr bei 180—200° erhielt ich eine in Wasser wenig lösliche, bei 70° schmelzende Säure; zu einer Untersuchung reichte die Menge derselben nicht, in ihr liegt vermuthlich die Isobutyl-*o*-benzoësäure vor.

608. Otto Sachs: Ueber die aus Diazophenolen und β-Naphtylamin entstehenden Verbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

In diesen Berichten[1]) theilt Lawson die Resultate einer im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung über Verbindungen mit, welche durch Einwirkung von Diazobenzolderivaten auf β-Naphtylamin entstehen. Lawson bezeichnet dieselben ihrer Bildung nach als Diazoamidoverbindungen und hebt hervor, dass das Verhalten derselben gegen Säuren eine derartige Bezeichnung rechtfertige, während das Verhalten gegen Reductionsmittel die Verbindungen als Amidoazoderivate oder Biderivate des Naphtalins kennzeichne.

Lawson's Versuche erstreckten sich auf die Verbindungen des β-Naphtylamins mit Diazobenzol, *m*-Nitrodiazobenzol, Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalin; sie bringen indessen die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch nicht zum Abschluss.

Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich die Versuche in der Phenolreihe fortgesetzt, welche Reihe gewählt wurde, weil das Vorhandensein der OH-Gruppe möglicherweise zu reactionsfähigeren

[1]) Diese Berichte XVIII, 796 u. 2422.

Körpern führen konnte. Die Versuche haben ergeben, dass die Diazophenole auf β-Naphtylamin mit Leichtigkeit einwirken und dass die entstehenden Verbindungen sich ganz so verhalten, wie es Lawson für die von ihm untersuchten Körper angiebt; sie lassen sich durch Kochen mit Säuren in Stickstoff, in Phenol und β-Naphtylamin spalten, nehmen Acetyl und Benzoyl auf und geben bei der Reduction das von Lawson genau charakterisirte α-β-Naphtylendiamin.

Orthodiazophenol und β-Naphtylamin.[1])

Das nach der Angabe von Schmitt[2]) dargestellte o-Diazophenol reagirt sehr leicht mit β-Naphtylamin. Man löst die Diazoverbindung in wenig Wasser und fügt diese Lösung zu der kalten alkoholischen Lösung des β-Naphtylamins. Es scheidet sich bald ein rother Körper ab, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Benzol gereinigt werden kann. Bequemer ist es bei grösseren Mengen, in Alkohol, der etwas Natronlauge enthält, zu lösen, mit Essigsäure wieder auszufällen und erst dann aus Benzol umzukrystallisiren.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder aus Essigsäure, in feinen rothen Nadeln, aus Benzol wird sie in schönen dunkelrothen Blättchen mit grünem Metallglanz erhalten, welche bei 192—193° schmelzen. In Wasser ist sie unlöslich, löslich in viel Natronlauge, sehr leicht löslich in alkoholischer Natronlauge. Salze derselben mit Basen konnten nicht erhalten werden, ebenso wenig Verbindungen mit Säuren.

Die Zusammensetzung entpricht der Formel: $OHC_6H_4N_3HC_{10}H_7$.

I. 0.1995 g Substanz gaben 0.5392 Kohlensäure und 0.0946 g Wasser.

II. 0.1899 g Substanz gaben 0.5093 Kohlensäure und 0.0878 g Wasser.

III. 0.3033 g Substanz gaben 40.6 ccm Stickstoff bei 8° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$		Gefunden I.	II.	III.	
C	73.00	73.67	73.14	—	pCt.
H	4.95	5.26	5.10	—	»
N	15.97	—	—	16.05	»

---

[1]) Ueber eine rationelle Bezeichnung der Verbindungen siehe die folgende Abhandlung. Th. Z.

[2]) Diese Berichte I, 67.

Acetylverbindung $OH . C_6H_4N_3(C_2H_3O)C_{10}H_7$.

Es wurde erwartet, dass die Verbindung, weil eine Hydroxylgruppe vorhanden, 2 Acetyl aufnehmen würde; dies ist jedoch nicht der Fall, sie nimmt mit Essigsäureanhydrid erwärmt, nur ein Acetyl auf[1]) und schien es daher anfangs, als entspräche dieselbe nicht der von Lawson beschriebenen Verbindung, da das Acetyl im Hydroxyl vermuthet wurde. Es hat sich aber herausgestellt, dass das Hydroxyl kein Acetyl aufnimmt, sondern das an Stickstoff gebundene Wasserstoff gegen Acetyl ausgetauscht wird.

Zur Darstellung der Acetylverbindung löst man das β-Naphtylaminderivat in Eisessig, fügt zu der Lösung etwas Essigsäureanhydrid und erwärmt gelinde. Starke Erhitzung ist zu vermeiden, da sonst leicht Stickstoffentwicklung eintritt und sich harzartige Producte bilden. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in kleinen rothen, nadelförmigen Krystallen aus, welche aus Alkohol, Eisessig und Benzol umkrystallisirt werden können. Der Schmelzpunkt der mehreremals aus Benzol umkrystallisirten Verbindung liegt bei 198°.

I. 0.1636 g Substanz gaben 0.4230 g Kohlensäure und 0.0798 g Wasser.

II. 0.1586 g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	70.82	70.54	—	pCt.
H	4.91	5.37	—	»
N	13.77	—	13.74	»

Benzoylverbindung $OH . C_6H_4N_3(C_7H_5O)C_{10}H_7$.

Die Verbindung bildet sich leicht, wenn man längere Zeit 1 Theil des β-Naphtylaminderivats mit 2 Theilen Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade zusammen schmilzt. Durch wiederholtes Digeriren mit warmem Alkohol entfernt man überschüssiges Anhydrid und krystallisirt die gut getrocknete rothe Verbindung aus Benzol um. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt dieselbe in feinen, rothen, glänzenden Nadeln, welche bei 183° schmelzen.

Wie bei der Acetylverbindung so wurde auch hier versucht eine zweite Benzoylgruppe einzuführen, indessen ohne Erfolg.

[1]) Es sind noch Versuche mit Acetylchlorid angestellt worden, aber auch so wurde die Monacetylverbindung erhalten, doch tritt sehr leicht Verharzung ein. Jedenfalls bietet die Einführung einer zweiten Acetylgruppe Schwierigkeiten.

I. 0.1244 g Substanz gaben 0.3413 g Kohlensäure und 0.0525 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
C	75.20	74.84 pCt.
H	4.63	4.66 »
N	11.44	— »

Einwirkung von Säuren. Gegen Säuren ist die Verbindung widerstandsfähiger als das entsprechende Benzolderivat; erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140—150° tritt Freiwerden von Stickstoff ein; die Zersetzung ist dann aber eine ziemlich glatte.

Die Verbindung wurde in einer geschlossenen Röhre mit dem zweifachen Volumen concentrirter Salzsäure während 3—4 Stunden einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich grosser Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser versetzt und gekocht. Von etwas harzigen Producten wurde alsdann abfiltrirt und das Filtrat mit Natronlauge versetzt, wodurch weisse, perlmutterglänzende Blättchen ausfielen, welche aus wässriger Natronlauge umkrystallisirt den Schmelzpunkt 112° zeigten, also β-Naphtylamin waren. Das nebenbei entstehende Phenol musste Brenzcatechin sein; es wurde versucht dasselbe durch Fällen mit essigsaurem Blei und Abscheiden des letzteren mit Schwefelwasserstoff rein darzustellen, doch ist es nicht gelungen, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten. Das Vorhandensein desselben gab sich aber durch die Grünfärbung beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Eisenchlorid zu erkennen.

Einwirkung von Brom. Durch Brom wird die Verbindung leicht zersetzt; es bildet sich das auch von Lawson erhaltene Bibrom-β-Naphtylamin und ein gebromtes Brenzcatechin.

Die Reaction gelingt am besten in kalter, essigsaurer Lösung; beim Versetzen derselben mit überschüssigem, in Eisessig gelöstem Brom tritt Stickstoffentwicklung ein und beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich neben harzartigen Producten helle, unter dem Mikroskope krystallinisch aussehende Flocken von Bibrom-β-Naphtylamin aus. Mehreremals aus Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle gekocht, krystallisirt dasselbe aus diesem Lösungsmittel in schönen, weissen Nadeln, welche bei 121° schmelzen. Das gebromte Brenzcatechin bleibt in Lösung und kann derselben durch Aether entzogen werden. Dasselbe wurde jedoch nicht daraus dargestellt, sondern nur dessen Dasein durch die Grünfärbung beim Versetzen mit Eisenchlorid nachgewiesen.

Auch in alkoholisch-ätherischer Lösung wird durch Brom eine Zersetzung in oben angedeuteter Weise bewirkt.

Reduction des β-Naphtylaminderivats. Bei der Reduction giebt die Verbindung das von Lawson genau charakterisirte α-β-Naph-

tylendiamin. Zur Darstellung desselben wird die Verbindung in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung gekocht; man filtrirt vom überschüssigen Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure, wodurch das schwefelsaure Salz des Reductionsproductes als weisses, sich bald röthendes Pulver ausfällt. Aus dem Sulfat der Base kann man mit Hülfe von Natriumcarbonat die freie Base leicht darstellen, welche bei 95° schmolz, in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirte und eine bei 233—235° schmelzende Diacetylverbindung lieferte.

Paradiazophenol und β-Naphtylamin.

Zur Darstellung der correspondirenden *p*-Verbindung löst man *p*-Diazophenol in wenig Wasser und setzt diese Lösung allmählich zu der gut abgekühlten Lösung des β-Naphtylamins in Alkohol. Die Reinigung geschieht in der bei der Orthoverbindung angegebenen Weise.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Benzol und Eisessig leicht löslich, sie krystallisirt aus letzteren Lösungsmitteln in rothen, flachen Prismen, welche bei 192—193° schmelzen.

I. 0.1466 g Substanz gaben 0.3953 g Kohlensäure und 0.0689 g Wasser.

II. 0.2090 g Substanz gaben 28.2 ccm Stickstoff bei 8.3° und 756 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$	Gefunden		
C	73.00	73.53	—	pCt.
H	4.95	5.18	—	»
N	15.97	—	16.17	»

Bezüglich des Verhaltens zeigt die Verbindung vollkommene Analogie mit dem Orthophenolderivat des β-Naphtylamins. Beim Erhitzen mit Säuren im geschlossenen Rohr tritt Spaltung in der erwähnten Weise ein; das entsprechende Phenol ist hier Hydrochinon. Mit Brom behandelt bildet sie Bibrom-β-Naphtylamin und ein gebromtes Hydrochinon und bei der Reduction liefert sie α-β-Naphtylendiamin. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetyl-, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung und konnte auch hier nur ein Säurerest eingeführt werden.

Die Acetylverbindung, $OH . C_6H_4N_3(C_2H_3O)C_{10}H_7$, wird durch gelindes Erwärmen der essigsauren Lösung mit Essigsäureanhydrid erhalten, sie krystallisirt aus Eisessig und Benzol, in welchen sie leichter löslich ist als in Alkohol, in rothen, glänzenden Nadeln, welche bei 218° schmelzen.

0.1204 g Substanz gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 9° und 740 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N 13.77	13.46 pCt.

Die Benzoylverbindung, $OH . C_6H_4N_3(C_7H_5O)C_{10}H_7$, entsteht leicht beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid. Nach Entfernen des unveränderten Anhydrids durch wiederholtes Digeriren mit warmem Alkohol wurde die Verbindung aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Sie ist in Alkohol, Eisessig, Petroleumäther, Benzol und Toluol sehr schwer löslich; löst sich leicht dagegen in Nitrobenzol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schönen, hellrothen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 244°.

0.1180 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff bei 17° und 753 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
N 11.44	11.77 pCt.

Da es von Interesse schien, auch Phenolderivate, in welchen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ersetzt ist, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, so wurden noch Versuche mit dem Orthoamidophenolmethyläther und Orthoamido-*p*-kresolmethyläther angestellt, welche beide durch freundliche Vermittlung des Hrn. Professor Laubenheimer aus den Farbwerken von Meister, Lucius & Brüning erhalten worden waren.

Der Phenoläther lieferte ein sehr schön krystallisirendes Derivat, welches in seinem Verhalten sich den beschriebenen anreiht, während aus dem Kresoläther bis jetzt nur harzige, nicht zum Krystallisiren zu bringende Producte erhalten wurden.

o-Diazophenylmethyläther und *β*-Naphtylamin.

Das aus dem salzsauren Aether mit salpetriger Säure dargestellte Diazoanisol reagirt leicht mit *β*-Naphtylamin. Zur Darstellung der Verbindung giebt man das Diazoanisol allmählich zu der kalten, alkoholischen Lösung des *β*-Naphtylamins; sofort tritt dunkelrothe Färbung ein. Da sich selbst nach längerem Stehen nichts ausschied, so wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wodurch ein dunkler, harzartiger Körper ausgefällt wurde, welcher beim Uebergiessen mit wenig absolutem Alkohol fest wurde und allmählich krystallisirte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schliesslich schöne dunkelrothe monokline Prismen, welche Metallglanz zeigen und bei 133° schmelzen.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig namentlich in der Wärme leicht löslich.

I. 0.2417 g Substanz gaben 0.6537 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.

II. 0.2013 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 17° und 755 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O$	Gefunden I.	II.	
C	73.64	73.76	—	pCt.
H	5.41	5.66	—	»
N	15.17	—	15.54	»

Beim Erhitzen mit Säuren im geschlossenen Rohr auf 140—150° tritt Zersetzung ein; es spaltet sich Stickstoff ab und β-Naphtylamin entsteht. Dasselhe kann leicht rein erhalten werden, während der Methyläther des Brenzcatechins nicht isolirt werden konnte.

Durch Reductionsmittel wird die Methylverbindung analog den schon beschriebenen Verbindungen gespalten; es bildet sich das erwähnte α-β-Naphtylendiamin; Brom wirkt in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in der Weise ein, dass sich unter Freiwerden von Stickstoff Bibrom-β-Naphtylamin und ein gebromtes Methylderivat des Brenzcatechins bilden. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetyl-, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung, deren Bildung zeigt, dass es nicht die Hydroxylgruppe ist, welche die Entstehung dieser Derivate veranlasst.

Die Acetylverbindung, $CH_3OC_6H_4N_3(C_2H_3O)C_{10}H_7$, wird durch Kochen der essigsauren Lösung mit Essigsäureanhydrid erhalten und krystallisirt in rothen, stark glänzenden Nadeln, welche aus Essigsäure mehrmals umkrystallisirt bei 198—199° schmelzen, also denselben Schmelzpunkt besitzen, wie die entsprechende Phenolverbindung.

I. 0.1118 g Substanz gaben 0.2921 g Kohlensäure und 0.0576 g Wasser.

II. 0.1441 g Substanz gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 17° und 752 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O_2$	Gefunden I.	II.	
C	71.47	71.37	—	pCt.
H	5.33	5.72	—	»
N	13.16	—	—	»

Die Benzoylverbindung, $CH_3O . C_6H_4N_3(C_7H_5O)C_{10}H_7$, bildet sich leicht beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 150—160°. Die Schmelze wird dann mit heissem Alkohol behandelt, um überschüssiges Anhydrid zu entfernen und aus Benzol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt sie in dunkelrothen, sammetglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.3282 g Substanz gaben 0.9071 g Kohlensäure und 0.1526 g Wasser.

II. 0.1682 g Substanz gaben 0.4635 g Kohlensäure und 0.0739 g Wasser.

III. 0.1956 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei 21.5° und 753 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	75.59	75.25	75.15	—	pCt.
H	4.98	5.14	4.87	—	»
N	11.02	—	—	11.14	»

Ich bin jetzt beschäftigt die Einwirkung von β-Diazonaphtalinsalz auf die betreffenden Amidophenole zu untersuchen. Die bis jetzt erhaltenen Verbindungen sind nicht identisch mit den oben beschriebenen; einige vermögen Salze zu bilden und scheinen wirkliche Azoverbindungen zu sein.

609. Th. Zincke: Ueber die Constitution der aus β-Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen. Verhalten derselben bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die von Lawson[1]) und von Sachs[2]) aus β-Naphtylamin und verschiedenen Diazosalzen dargestellten Verbindungen zeigen, wie aus den betreffenden Mittheilungen hervorgeht, ein eigenthümliches Verhalten; sie reagiren einerseits wie Diazoamidoverbindungen, andererseits wie Amidoazoverbindungen, oder doch wie Biderivate des Naphtalins mit zwei Ammoniakresten.

Eine allseitig befriedigende Erklärung lässt sich für dieses Verhalten nur in etwas gezwungener Weise geben; ich habe jedoch in letzter Zeit einige Beobachtungen gemacht, welche die angeregte Frage einer Lösung näher bringen dürften und welche die betreffenden De-

[1]) Diese Berichte XVIII, 796 und 2422.

[2]) Vorhergehende Abhandlung.

rivate mit schon bekannten, wenn auch noch wenig studirten Verbindungen in Beziehung setzen.

Will man das erwähnte Verhalten erklären, so wird man in erster Linie an wirkliche Diazoamidoverbindungen denken können und die Bildung des Naphtylendiamins bei der Reduction auf eine Umlagerung in ein Amidoazoderivat zurückführen. Dass es bisjetzt nicht gelungen ist, eine derartige Umwandlung zu vollziehen, spricht nicht gegen jene Erklärung; die Umlagerung geht vielleicht nur im Momente der Reduction vor sich und ist auf andere Weise schwierig zu erreichen. Nicht im Einklang mit dieser Auffassung steht dagegen die Erfahrung, dass es bei der Bildung von Diazoamidoderivaten gleichgültig ist, in welcher Weise combinirt wird: die bezüglichen Versuche haben hier ergeben, dass aus β-Diazonaphtalinsulfat und Anilin oder Amidophenol ganz andere Körper entstehen[1]).

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass wie beim α-Naphtylamin auch hier sofort Amidoazoverbindungen entständen, welche dann N_2 und NH_2 in der Orthostellung ($\alpha\beta$) enthalten würden. Derartige Amidoazoverbindungen sind noch wenig untersucht worden, aber aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen geht doch hervor, dass einzelne der hierher gehörigen Verbindungen beim Erhitzen mit Säuren unter Freiwerden von Stickstoff Zersetzung erleiden, so z. B. das Chrysoïdin nach den Versuchen von O. N. Witt[2]), augenscheinlich verläuft aber die Reaction weniger einfach und glatt, wie bei den in Betracht kommenden β-Naphtylaminderivaten. Auch die aus β-Naphtylamin mit Diazophenolen bereiteten Derivate zeigen, obgleich die Reaction erst in höherer Temperatur eintritt, glatte Spaltung. Ausserdem hat sich aus keinem der bisjetzt untersuchten β-Naphtylaminderivaten eine Diazoverbindung darstellen lassen, was bei Vorhandensein von NH_2 der Fall sein müsste.

Wir haben überhaupt keine Einwirkung von salpetriger Säure beobachten können, während Meldola[3]) aus dem mit m-Diazonitrobenzol bereiteten Derivat eine Nitrosoverbindung darstellen konnte, deren Auftreten ihn denn auch veranlasste, die Verbindungen nicht als Amidoazoverbindungen, sondern als Verbindung von der Formel:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH\\NH\end{cases}NR'$$

anzusehen.

[1]) Die in dieser Richtung von Griess und Anderen gemachten Erfahrungen sind noch wenig zahlreich und es lohnt wohl der Mühe, durch eine Reihe von Versuchen festzustellen, ob es thatsächlich gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge zwei Amide zu Diazoamidoverbindungen vereinigt werden.

[2]) Diese Berichte X, 656.

[3]) Journ. Chem. Soc. 1884, 107. Genaue Angaben über diese Nitrosoverbindungen fehlen indessen.

Aus den angeführten Gründen scheint auch mir das Vorhandensein von NH_2 in den fraglichen Verbindungen wenig wahrscheinlich; namentlich auch im Hinblick auf die aus β-Naphtol und Diazosalzen entstehenden Verbindungen. Diese enthalten, weil sie in Alkali unlöslich sind, augenscheinlich keine OH-Gruppe mehr; das Wasserstoffatom hat seinen Platz verlassen und ist an eins der beiden Stickstoffatome getreten und ganz ebenso dürfte es sich mit dem einen Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe im β-Naphtylamin verhalten.

Bezüglich der β-Naphtolderivate habe ich früher[1]) die Ansicht geäussert, dass dieselben in einem gewissen Sinne als Hydrazinderivate aufgefasst werden könnten und in ähnlicher Weise glaubte ich die β-Naphtylaminderivate formuliren zu dürfen:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\N_2HC_6H_5\end{cases} \qquad\qquad C_{10}H_6\begin{cases}NH\\N_2HC_6H_5\end{cases}.$$

β-Naphtolderivat β-Naphtylaminderivat

Liebermann hält es dagegen für wahrscheinlich, dass das Sauerstoffatom mit dem zweiten Stickstoffatom in Bindung steht; er giebt für das β-Naphtolderivat folgende Formel:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\}NC_6H_5$$

welche vollständig im Einklang steht mit der von Meldola gegebenen.

Gelegentlich der Mittheilung von Lawson habe ich bereits hervorgehoben, dass es mir nicht gelungen ist, aus dem sogen. Benzolazo-β-naphtol Hydrazin abzuspalten; die gegebene Formel ist demnach noch nicht bewiesen und gerade dieser Umstand ist die Veranlassung gewesen, die Untersuchung der entsprechenden β-Naphtylaminabkömmlinge in Angriff zu nehmen.

Von den verschiedenen Versuchen die Constitution dieser Verbindungen aufzuklären, haben die Oxydationsversuche bemerkenswerthe Resultate ergeben; dieselben lassen erkennen, dass hier keine Orthoamidoazoderivate vorliegen, sondern dass man es mit Verbindungen zu thun hat, welche 2 NH-Gruppen enthalten. Bei der Oxydation geben sämmtliche der bisjetzt untersuchten sogen. Diazoderivate des β-Naphtylamins 2 Wasserstoffatome ab und gehen in farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper über, welche sehr beständig sind. Dieselben gehören meiner Meinung nach zu denjenigen Verbindungen, welche Griess[2]) als Azimidoverbindungen bezeichnet hat. Der erste Repräsentant dieser Reihe ist von A. W. Hofmann[3]) aus o-Diamidonitrobenzol durch Einwirkung von salpe-

[1]) Diese Berichte XVII, 3026.

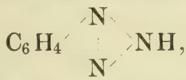
[2]) Diese Berichte XV, 1878.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

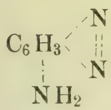
triger Säure dargestellt worden, später hat Ladenburg[1]) aus *o*-Phenylendiamin und *o*-Toluylendiamin zwei hierhergehörige Körper erhalten und Griess ist zu analogen Substanzen, von Uramidobenzoësäuren resp. Diamidobenzoësäuren ausgehend, gelangt: Bildungsweisen, welche ihn veranlassten, in den erwähnten Körpern die vorhandenen 3 Stickstoffatome in einer Bindung anzunehmen, wie es das folgende Schema ausdrückt:



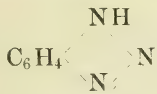
dem einfachsten Repräsentanten der Reihe giebt Griess die Formel:



während Ladenburg noch das Vorhandensein von NH_2 für möglich hielt und Kekulé[2]) eine andere Bindung der Stickstoffatome voraussetzte:



Ladenburg



Kekulé

Meine eigenen Versuche führen, da zwei NH-Gruppen in den untersuchten Derivaten angenommen werden müssen, in ungezwungener Weise zu der von Griess aufgestellten Formel. Man kann sogar die beiden NH in verschiedener Weise gruppirt annehmen und kommt doch durch Wegnahme von 2H zu demselben Resultat. Nur eine Auffassung, deren Berechtigung nicht ohne Weiteres geleugnet werden kann, führt zu der von Kekulé seiner Zeit gebrauchten Formel (vergl. weiter unten).

Die aus dem β-Naphtylamin durch Einwirkung von Diazosalzen darstellbaren Verbindungen würden demnach einer neuen Reihe von Verbindungen angehören und als Hydrazimidoverbindungen zu bezeichnen sein. Das Benzolderivat also als Benzolhydrazimidonaphtalin ($\alpha\beta$) oder als $\alpha\beta$-Naphtylenhydrazimidobenzol (die bezüglichen Formeln später).

Die Oxydation gelingt am leichtesten und glattesten bei den Phenolderivaten, welche sich in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kali oder durch Bleisuperoxyd oxydiren lassen. Weniger gut verläuft dieselbe in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oder in alkoholischer mit Eisenchlorid; es entstehen hier gefärbte Nebenproducte, deren Entfernung häufiges Umkrystallisiren erfordert; reiner

[1]) Diese Berichte XI, 219.

[2]) Lehrbuch II, 739.

fallen die Producte bei Zusatz von Salzsäure aus, eine Entwickelung von etwas Stickstoff ist dann aber kaum zu vermeiden.

Die in Alkali unlöslichen Diazoderivate des β-Naphtylamins oxydirt man am besten in essigsaurer Lösung mit Chromsäure, doch kann man z. B. das aus *m*-Nitrodiazobenzol dargestellte Derivat auch in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiren.

Genauer untersucht und analysirt sind nur die Oxydationsproducte der mit Diazobenzol und mit *o*- und *p*-Diazophenol dargestellten Verbindungen; das Wichtigste über dieselben stelle ich kurz zusammen und bezeichne die Verbindungen, deren Constitution ich für sicher festgestellt halte, in derselben Weise wie Griess.

Benzolazimidonaphtalin ($\alpha\beta$)[1] (α-β-Naphtylenazimidobenzol),

$$C_6H_5 - N \langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle C_{10}H_6.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Theil der Hydroazimidoverbindung (aus Diazobenzol und β-Naphtylamin) in etwa 20—30 Theilen Eisessig in gelinder Wärme auf und setzt langsam 1 Theil Chromsäure in concentrirter, wässeriger Lösung hinzu. Es tritt starke Erhitzung ein, welche eventuell, um Stickstoffentwickelung zu vermeiden, durch Abkühlen gemässigt werden muss und es scheidet sich ein grauer oder schwach bräunlicher Niederschlag ab. Man lässt einige Stunden stehen, versetzt mit dem mehrfachen Volumen Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Verbindung ab und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig.

Die Verbindung krystallisirt in weissen, feinen Nadeln, welche meistens zu Warzen vereinigt sind; sie ist in heissem Eisessig leicht, in Benzol und Alkohol schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 107—108°, beim Erkalten findet langsam Erstarren statt. Essigsäureanhydrid löst leicht, ist aber ohne Einwirkung; concentrirte Salpetersäure löst mit vorübergehender dunkler Färbung, auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser Körper aus, dessen Schmelzpunkt etwas über 100° liegt; concentrirte Schwefelsäure löst ohne Veränderung. Mit Reductionsmitteln, wie Jodwasserstoffsäure, Zinnchlorür, Alkali und Zinkstaub, kann die Verbindung gekocht werden, ohne dass Veränderung bemerkbar ist.

---

[1]) Das Azimidonaphtalin, $NH \langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle C_{10}H_6$, von welchem die hier beschriebenen Verbindungen abgeleitet werden müssen, wird sich wahrscheinlich aus α-β-Naphtylendiamin mit salpetriger Säure darstellen lassen.

Bei der Analyse gaben 0.1498 g Substanz 22.4 ccm Stickstoff bei 10° und 757 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17.14	17.82 pCt.

o-Oxybenzolazimidonaphtalin ($\alpha\beta$) (α-β-Naphtylenazimido-*o*-oxybenzol), $o.OHC_6H_4 - N\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\rangle C_{10}H_6$ ($\alpha\beta$).

Man erwärmt die Hydroverbindung mit verdünntem überschüssigem Alkali auf dem Wasserbade und fügt so lange Bleisuperoxyd hinzu, bis die dunkle Farbe verschwunden ist und einer hellgelben Platz gemacht hat, filtrirt dann vom überschüssigen Superoxyd ab, fällt mit Säure aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig um.

Die Verbindung bildet schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln, welche bei 140° schmelzen. In heissem Eisessig, Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, ebenso in wässerigem Alkali, unlöslich dagegen in kohlensauren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Veränderung, concentrirte Salpetersäure wirkt ein, es entsteht ein bei 215—220° schmelzender Körper; auch Brom in essigsaurer Lösung reagirt, die sich bildende Verbindung schmilzt bei 198—200°; untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

Reductionsmittel — Zinkstaub in alkalischer Lösung, Jodwasserstoff, Zinnchlorür — sind ohne Einwirkung, nur bei Anwendung von Natriumamalgam konnte eine Rothfärbung der Flüssigkeit beobachtet werden.

Auch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken beim Kochen nicht ein, obgleich die Verbindung, wie ihre Alkalilöslichkeit zeigt, noch die Hydroxylgruppe enthält. Das Oxydationsproduct verhält sich also genau so wie die Hydroverbindung, welche, wie Sachs fand, nur in der Hydrazimidogruppe leicht Acetyl aufnimmt, nicht aber in der Hydroxylgruppe.

Die Analysen, welche Hr. Sachs ausgeführt hat, ergaben:

1) 0.1592 g gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 12° und 748 mm Druck.

2) 0.2195 g gaben 30.6 ccm Stickstoff bei 12.5° und 749 mm Druck.

3) 0.1650 g gaben, im offenen Rohr verbrannt, 0.4422 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser.

4) 0.1720 g gaben, ebenso verbrannt, 0.4613 g Kohlensäure und 0.066 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	73.56	—	—	73.09	73.14	pCt.
H	4.21	—	—	4.24	4.26	»
N	16.09	16.43	16.26	—	—	»

p-Oxybenzolazimidonaphtalin ($\alpha\beta$) (α-β-Naphtylenazimido-*p*-oxybenzol), $p.OHC_6H_4{-}N\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\rangle C_{10}H_6$ ($\alpha\beta$).

Die Darstellung geschieht wie bei der Orthoverbindung, das Reinigen durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Auf diese Weise wurde die Verbindung in drei verschiedenen Formen erhalten: in dicken, spiessigen, klaren Krystallen von schwach bräunlicher Farbe, in harten, undurchsichtigen Krystallwarzen und in feinen asbestartigen Nadeln. Der Schmelzpunkt der drei Formen war derselbe; bei 198—199° liegend. Beim Umkrystallisiren der einzelnen Krystallisationen trat zunächst keine Veränderung ein, als aber dasselbe sehr häufig fortgesetzt wurde, verschwanden zunächst die Nadeln und gingen in Warzen über, welche schliesslich die spiessigen Krystalle lieferten.

In heissem Alkohol löst sich die Verbindung ebenfalls, krystallisirt aber aus diesem Lösungsmittel weniger gut; in Benzol und Toluol ist sie schwer löslich; sie zeigt im allgemeinen das Verhalten der Orthoverbindung und ist gegenüber Reductionsmitteln ebenso beständig wie diese.

Eine mit den warzigen Krystallen von H. Sachs ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0.3065 g lieferten 40.7 ccm N bei 11° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16.09	15.72 pCt.

Essigsäureanhydrid löst beim Kochen leicht, es scheiden sich beim Stehen lange seidenglänzende Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren in dünne Blättchen übergehen. Der Schmelzpunkt lag bei 164—165°. Die Verbindung ist der Stickstoffbestimmung zufolge die Acetylverbindung (gefunden 14.11 pCt. und berechnet 13.86 pCt.).

Von der Ansicht ausgehend, dass die beschriebenen Oxydationsproducte thatsächlich Azimidoverbindungen sind, lässt sich nun leicht ein Ausdruck für die sogenannten Diazoverbindungen des β-Naphtylamins finden.

Eine Amidogruppe und die Azogruppe wird man in derselben nicht annehmen dürfen, man muss 2NH-Gruppen voraussetzen, wenn die Beziehungen zu den Azimidoverbindungen erklärt werden sollen und werden in erster Linie — das Benzolderivat als Beispiel genommen — wohl die beiden folgenden Formeln Berücksichtigung verdienen:

I. $C_6H_5{-}N\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}\rangle C_{10}H_6$. II. $C_6H_5NH\diagdown\genfrac{}{}{0pt}{}{HN}{N}\rangle C_{10}H_6$.

Die erstere ist die bereits von Meldola gebrauchte, welcher auch schon auf etwaige Beziehungen zu den von Griess und von Ladenburg dargestellten Verbindungen hinweist; die zweite möchte ich als einen anderen Ausdruck der von mir früher gebrauchten Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ N_2HC_6H_5 \end{cases}$$

bezeichnen, welch' letztere, wenn den Bindungen der Atomgruppen Rechnung getragen werden soll, geschrieben werden müsste:

$$\text{III.} \quad C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NH \\ \\ \diagdown N---NH---C_6H_5 \end{matrix} .$$

Diese Formel wurde, wie schon erwähnt, im Anschlus an Betrachtungen über das Benzolazo-β-naphtol gegeben[1]), sie trägt der Auffassung des β-Naphtochinons als Diketon Rechnung, während, wenn dasselbe als ein Superoxyd angesehen wird, man die Formel II benutzen muss, um denselben Gedanken auszudrücken.

Welche der beiden durch I und II ausgedrückten Ansichten die richtige ist, lässt sich noch nicht entscheiden; beide lassen gleichgut die Beziehungen zu den Azimidoverbindungen erkennen. Beide lassen auch die Bildung eines Acetylderivates voraussehen, doch könnte man bei der von Meldola gegebenen Formel an die Möglichkeit des Eintrittes von 2 Acetyl denken, während bei einer Anordnung wie sie Formel II giebt, nur ein Acetylderivat möglich erscheint: ich nehme an, dass der Wasserstoff im $\begin{matrix} NH \\ | \\ N-- \end{matrix}$ nicht fähig ist, Säureradicale aufzunehmen.

Was endlich Bildung und Zersetzung dieser Hydrazimidoverbindungen anbetrifft, so stösst man rücksichtlich der Erklärung derselben bei beiden Ansichten auf einige Schwierigkeiten; ganz ungezwungen lässt sich weder die Bildung jener Verbindungen aus Diazosalzen und β-Naphtylamin, noch die Zersetzung derselben durch Säuren erklären.

Bezüglich der Bildung kann man annehmen, dass wie beim α-Naphtylamin sofort eine Amidoazoverbindung entsteht, welche aber nicht beständig ist, sondern durch Verschiebung von einem Wasserstoffatom in die Hydrazimidoverbindung übergeht.

---

[1]) Siehe auch Lawson, diese Berichte XVIII, 796, wo sich übrigens ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen hat, statt »angehörenden« muss es Zeile 5 von unten heissen »isomeren«.

$$C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown N{=}NC_6H_5\end{array}$$

Azoamidoverbindung.

$$C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH\\ \quad\vdots\\ \diagdown N{-}NH{-}C_6H_5\end{array} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6\begin{array}{l}NH\\ \diagdown NH\diagup\end{array}\!\!\!\!\diagdown\!\!NC_6H_5.$$

Hydrazimidoverbindung.

Man braucht bei diesem Uebergang nicht einmal eine Atomverschiebung anzunehmen, sondern kann ihn recht gut durch die Annahme eines Zwischenproductes erklären; aus der primär entstehenden Amidoazoverbindung können sich durch Addition von Säure, z. B. Salzsäure, unbeständige Verbindungen von der Formel:

$$C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown NH{-}NCl{-}C_6H_5\end{array} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown NCl{-}NH{-}C_6H_5\end{array}$$

bilden, welche durch Wiederaustritt von Salzsäure die Hydrazimidoverbindung (I oder II) liefern müssen.

Durch die Bildung eines besonderen Zwischenproductes kann man auch die Spaltung durch Säuren einigermaassen plausibel machen, wie ich dieses schon gelegentlich der Mittheilung von Lawson hervorgehoben habe.

Je nach der Natur der Hydrazimidoverbindung wird man das Additionsproduct

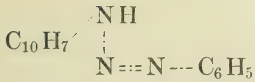
$$C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown N{-}NHC_6H_5\\ \;\;\vert\\ \;\;OH\end{array} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown NH{-}N{-}C_6H_5\\ \qquad\;\;\vert\\ \qquad\;\;OH\end{array}$$

erhalten, welches dann in Stickstoff, Phenol und β-Naphtylamin zerfällt. Es ist aber auch ein Additionsproduct von der Formel:

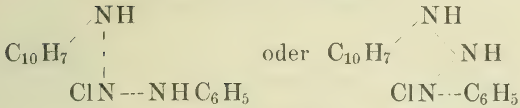
$$\begin{array}{c}C_{10}H_7{-}NH{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{N}}{-}NH{-}C_6H_5\end{array}$$

möglich, welches als eine Art von Diazoamidoderivat sofort Zersetzung erleiden wird.

Endlich muss noch hervorgehoben werden, dass die Bildung der Hydrazimidoderivate auch bei einer vorherigen Bildung von Diazoamidoverbindungen möglich erscheint; man kann dann folgende Zwischenproducte — durch Addition von Säure entstehend — annehmen:

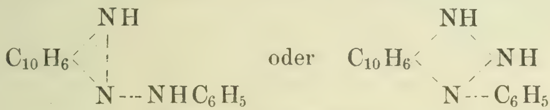


Diazoamidoverbindung,



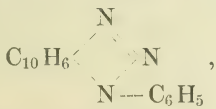
Additionsproduct,

aus welchem durch Austritt von Säure hervorgehen würden:



Hydrazimidoverbindung.

Eine Verbindung, welche eine der letzten Formel entsprechende Structur besitzt, gäbe dann natürlich ein Azimidoderivat:



in welcher die Gruppirung der Stickstoffatome so ist, wie es Kekulé früher angenommen hat.

Bezüglich der Annahme von Diazoamidoderivaten als Zwischenproducte darf indessen nicht unberücksichtigt bleiben, dass dann den bisherigen Erfahrungen zufolge dieselben Verbindungen auch aus β-Diazonaphtalinsalzen und Amidobenzolderivaten entstehen müssten, was thatsächlich nicht der Fall ist.

Wie weit aus der Constitution der beschriebenen und erörterten β-Naphtylaminderivate auf diejenige der entsprechenden β-Naphtol. derivate geschlossen werden darf, lasse ich im Augenblick dahingestellt- Es sollen nach dieser Richtung hin noch weitere Versuche ausgeführt werden; auch bleibt das weitere Studium der Hydrazimidoverbindungen vorbehalten.

---

610. Th. Zincke: Ueber Orthoamidoazoverbindungen.

Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. November.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich gezeigt, dass die der Orthoreihe angehörenden Derivate des β-Naphtylamins, welche sich aus diesem durch Einwirkung von Diazosalzen bilden, in naher Beziehung zu den Azimidokörpern stehen; sie verlieren bei der Oxydation leicht 2 Atome Wasserstoff und gehen in Verbindungen über, welche augenscheinlich diesen letzteren zuzuzählen sind, während sie sich bei der Reduction wie *o*-Amidoazoverbindungen verhalten.

Es wirft sich jetzt die Frage auf, existiren derartige Verbindungen nur in der Naphtalinreihe oder lassen sich dieselben auch aus dem Benzol und seinen Homologen herstellen, gehören vielleicht einige der bis jetzt als *o*-Amidoazoverbindungen angesehene Körper, wie z. B. die Chrysoïdine oder das von Nölting und Witt[1]) dargestellte *o*-Amidoazotoluol der Reihe der Hydrazimidoverbindungen an?

Das zur Zeit vorliegende Material erlaubt keine Entscheidung der aufgeworfenen Frage, nur bezüglich des Chrysoïdins könnte die von O. N. Witt gemachte Beobachtung, dass dasselbe beim Erhitzen Stickstoff abspaltet, von Bedeutung sein. Bei der Reduction giebt das Chrysoïdin bekanntlich Triamidobenzol und würde es sich also ähnlich verhalten, wie die aus β-Naphtylamin mit Diazoverbindungen erhaltenen Derivate.

Es giebt aber gewiss verschiedene Azoverbindungen, welche in höherer Temperatur unter der Einwirkung von Säuren Stickstoff abspalten, so dass jener Beobachtung vorläufig nur wenig Werth beigelegt werden darf. Die Spaltung selbst muss genau verfolgt werden und das Verhalten gegen Brom und gegen Oxydationsmittel untersucht werden. Lassen sich durch Oxydationsmittel aus dem Chrysoïdin und ähnlichen Verbindungen 2 Wasserstoffatome abspalten und entstehen dabei Verbindungen, welche den von Griess und von Ladenburg untersuchten Azimidoverbindungen gleichen, so dürften dieselben wohl als Analoge der von mir Hydrazimidoverbindungen genannten Körper anzusehen sein.

Mit dem Chrysoïdin habe ich noch keine Versuche anstellen können, wohl aber mit dem *o*-Amidoazotoluol und erlaube ich mir hier eine kurze vorläufige Notiz zu geben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 77.

Das *o*-Amidoazotoluol verhält sich in der That bei der Oxydation genau so wie die von Lawson und Sachs dargestellten Verbindungen [1]); es geht in essigsaurer Lösung vorsichtig mit Chromsäure behandelt, in einen weissen, sehr beständigen Körper über, welcher den von mir beschriebenen Oxydationsproducten der β-Naphtylaminderivate gleicht.

Die Verbindung bildet farblose glänzende dünne Blättchen; sie ist in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich, ebenso in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—126°. In heissem Essigsäureanhydrid löst sie sich ohne Veränderung, ebenso in kalter concentrirter Schwefelsäure; auch concentrirte Salpetersäure scheint ohne Einwirkung zu sein; die mit Wasser ausgefällte Verbindung besitzt noch denselben Schmelzpunkt.

Reductionsmittel wirken nicht ein, das Oxydationsproduct kann in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, mit Jodwasserstoffsäure, mit Essigsäure und Zinkstaub, sowie mit Kali und Zinkstaub andauernd gekocht werden, ohne dass Veränderung bemerkbar ist.

Bei der Analyse gaben 0.1348 g 21.8 ccm Stickstoff bei 10° und 759 mm Druck:

Berechnet	Gefunden
18.83	19.36 pCt.

Die Verbindung gleicht also in ihrem Verhalten den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Körper derartig, dass man ihre Constitution wohl in derselben Weise ausdrücken kann und sie ebenfalls als ein Azimidoderivat auffassen darf; entsprechend der Formel:

$$CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{array}{c}N\\ \vdots\\ N\end{array}\right\rangle N-C_6H_4-CH_3\,.$$

Für die *o*-Amidoazoverbindung selbst würde man dann zu einer der beiden folgenden Formeln kommen:

$$CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{array}{c}NH\\ NH\end{array}\right\rangle N-C_6H_4CH_3\,,$$

$$CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{array}{c}NH\\ \vdots\\ N\end{array}\right\rangle NH-C_6H_4-CH_3\,,$$

zwischen denen eine Entscheidung zu treffen vorläufig nicht möglich ist.

Ich würde diese Formeln auch ohne Weiteres acceptiren, wenn nicht nach den Beobachtungen von Nölting und Witt sowohl das *o*-Amidoazotoluol als auch die Disulfosäure desselben eine Diazoverbindung zu liefern im Stande wäre, eine Beobachtung, welche auf das Vorhandensein von Amid in jenen Verbindungen hindeutet.

[1]) Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

Bei der Annahme einer Amidogruppe ist der Oxydationsvorgang viel schwerer zu deuten; man kann annehmen, dass 2 Moleküle der Azoverbindung je 2 Atome Wasserstoff verlieren, wodurch eine Verbindung:

$$C_7H_7-N=N-C_7H_7-N=N-C_7H_7-N=N-C_7H_7$$

entstehen würde, welche aber weder farblos noch beständig gegen Reductionsmittel sein dürfte.

Es wäre weiter möglich, dass die Oxydation sich auf ein Wasserstoffatom des Amids und ein Wasserstoffatom des Benzolrestes erstreckte, wodurch ein Körper:

$$CH_3-C_6H_3-N=N$$
$$NH-C_6H_3-CH_3$$

entstehen würde, welcher schon eine gewisse Beständigkeit gegenüber Reductionsmitteln zeigen könnte.

Ich behalte mir weitere Versuche zur Entscheidung dieser Fragen vor und werde dann auch die *Chrysoïdine* und andere *Azoverbindungen*, namentlich solche der Parareihe in den Kreis der Untersuchung ziehen.

Auch *Diazoamido*verbindungen sollen der Oxydation unterworfen werden, da nach vorläufigen Versuchen einige derselben in kalter essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt werden können, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt.

---

611. Alfred Einhorn: Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. November.)

Mit Versuchen zur Darstellung der Chinolinaldehyde beschäftigt, liess ich vor einiger Zeit Chromylchlorid auf das rohe Chinaldin einwirken, welches der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zur Herstellung des Chinolingelbs dient und welches nach dem Deutschen Patent No. 28217 aus der festen Base, die bei der Behandlung von salzsaurem Anilin mit Aldehyd entsteht, durch Schmelzen mit Chlorzink bereitet wird. Als Endproduct der *Etard*'schen Reaction ergab sich dabei eine aus Wasser in prachtvollen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 73—74^0, welche 3 Moleküle

Krystallwasser enthält, die jedoch beim Trocknen leicht abgegeben werden, wobei sich der Schmelzpunkt auf 101.5⁰ erhöht. Das analytische Resultat dieser Substanz führte zu Werthen, die für die Formel $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$ passen.

	Ber. für $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	21.34	21.53 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO$		Gefunden				
C	78.39	78.39	78.07	78.84		pCt.
H	6.53	6.07	6.37	6.37	—	»
N	7.03	—	—	—	7.52	»

Die vorliegende Verbindung, welche nicht der erwartete α-Chinaldinaldehyd ist, entsteht in so geringer Menge, dass es sehr wahrscheinlich erscheinen musste, dass sie irgend einer Beimengung des Rohchinaldins ihre Bildung verdankt. Dem ist in der That so, es finden sich nämlich in den über 239⁰ siedenden Antheilen des rohen Chinaldins noch Homologe desselben vor, von denen ich durch sorgfältige fractionirte Destillation nur zwei isolirt habe.

Die eine dieser Basen, welche gegen 245⁰ siedet, ist unzweifelhaft ein Dimethylchinolin, da sie ein in prächtigen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz vom Schmelzpunkte 238⁰ giebt, in welchem 27.2 pCt. Platin gefunden wurden, das ist genau die Menge, welche die Theorie vorschreibt; die andere Base vom ungefähren Siedepunkt 265—273⁰ halte ich vorläufig für ein Tetramethylchinolin, weil sie ein Platindoppelsalz liefert, welches 25.24 pCt. Platin enthält, während man der Theorie nach 25.25 pCt. Platin erwarten sollte. Diese Base kann man aus dem bis 280⁰ siedenden Rohchinaldin auch dadurch isoliren, dass man die alkoholische Lösung desselben mit Schwefelsäure und Aether versetzt, wobei nur das Tetrametylchinolin in Lösung bleibt, während die anderen Basen als saure Sulfate ausgefällt werden.

Das Tetrametylchinolin hat sich als die Muttersubstanz der Verbindung $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$ erwiesen, welche demnach als ein Trimelhylchinolinaldehyd anzusprechen ist, eine Auffassung mit der ihr chemisches Verhalten in vollem Einklang steht. Sie löst sich nämlich in Säuren mit Leichtigkeit auf, liefert Reactionsproducte sowohl mit Hydroxylamin (Schmelzpunkt 203⁰)) als mit Phenylhydrazin (Schmelzpunkt 207⁰) und geht bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung unter Bildung eines prächtigen Silberspiegels in eine Säure über, welche in wohlausgebildeten Nädelchen krystallisirt und bei 224⁰ schmilzt.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir lediglich das Recht wahren, die mit aller Reserve als Tetramethylchinolin bezeichnete Base und den daraus entstehenden Aldehyd ungestört weiter

studiren zu können, Arbeiten, welche mir sehr erleichtert werden durch die Liberalität, mit der die Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin mir das für diese Untersuchung nöthige Material zur Verfügung gestellt hat, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

München, den 15. November 1885.

---

612. Georg W. A. Kahlbaum: Ergiebt die statische und die dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessung verschiedene Resultate?

(Eingegangen am 26. November.)

Auf S. 2855 dieser Berichte machen die HHrn. Prof. W. Ramsay und Dr. S. Young Mittheilung über die »wahre Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur der Flüssigkeiten« und erklären, da die von mir mitgetheilten Zahlen [1]) mit von ihnen gewonnenen nicht übereinstimmen und sich in eine neue, von ihnen zum Schluss der Mittheilung skizzirte Theorie nicht recht einfügen zu wollen scheinen, dieselben kurzweg für »werthlos«. Die Herren Verfasser glauben ihren Ausspruch im Wesentlichen durch ein gutes Uebereinstimmen ihrer Zahlen mit von Regnault gefundenen zu stützen.

Es wäre, meine ich, Pflicht der HHrn. Verfasser gewesen, genau anzugeben, auf welche Weise sie zu ihren Zahlen gelangt sind. Die HH. haben das leider versäumt, und ich befinde mich in der schlimmen Lage, meine Vertheidigung zum Theil auf dem schwankenden Grund der Annahme aufbauen zu müssen, der Annahme, dass die von ihnen a. a. O. mitgetheilten Zahlen mit dem gleichen Apparat gewonnen sind, den sie in dem Chem. Soc. Journ. No. 266, pag. 42, Januar 1885 beschreiben und der dann allerdings ein Nichtübereinstimmen ihrer Zahlen mit den meinigen nicht nur erklärt, sondern geradeaus einen schlagenden Beweis für meine Ansichten abgiebt. Zu der Annahme halte ich mich deshalb berechtigt, weil die HH. Verfasser die genannte Abhandlung

---

[1]) Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, J. A. Barth, 1885. Es wäre wünschenswerth gewesen, die HH. Verfasser hätten für ihre Beurtheilung nicht die Auszüge in diesen Berichten, sondern diese ausführlichere Bearbeitung benützt.

mit den Worten schliessen: »Wir hoffen, dass spätere Forscher diese Methode gleichfalls wählen werden, weil die auf gewohntem Wege erhaltenen Resultate wenig Vertrauen verdienen«.

Bevor ich jedoch zur Besprechung dieser ihrer Methode und der damit erhaltenen Zahlen selbst übergehe, bin ich durch den Vorwurf der HHrn. Verfasser gezwungen, den Werth des von mir gesammelten Zahlenmaterials noch einmal kurz zu beleuchten, wie ich das in meiner Schrift selbst des Oefteren gethan habe, da ich mich vor Allem vor dem Vorwurf bewahren möchte, als wolle ich meinen Zahlen einen grösseren Werth beilegen, als ihnen von Rechtswegen zukömmt.

»Es ist nicht sowohl mein Bestreben gewesen, absolut genaue Zahlen zu ermitteln, sondern ich wollte zunächst unter einander gut vergleichbare Werthe gewinnen (vergl. pag. 59 meiner Schrift), im Allgemeinen aber habe ich doch nur Näherungswerthe geben wollen« (vergl. diese Berichte XVIII, 2102). Wenn ich trotzdem aus dem Vergleich meiner Zahlen mit denjenigen anderer Forscher etwas schliessen zu dürfen glaubte, so geschah das, weil die sich zeigenden Differenzen so bedeutende, dass auch »Näherungswerthe« vollwerthig erschienen.

Ich erhielt meine Zahlen, indem ich auf gewöhnlichem Wege in einer Platinblase bei vermindertem Druck kochte. Zur Controle meiner Zahlen war Hr. Dr. Beutnagel so freundlich, ohne weitere Vorsichtsmassregeln in gleicher Weise aus Glas den Kochpunkt bei verschiedenen Drucken zu bestimmen [1]). Folgende kleine Tabelle zeige das Resultat. Unter B. gebe ich die Werthe, die Hr. Dr. Beutnagel gefunden, unter K. die meinen, unter d die Differenzen.

	Druck	B.	K.	d
Ameisensäure	22 mm	26°	20.3°	— 5.7°
Propionsäure	22 »	58°	57.1°	— 0.9°
Buttersäure	22 »	77°	74.8°	— 2.2°
»	14 »	71°	67.9°	— 3.1°
Isovaleriansäure . . .	22 »	88°	85.8°	— 2.2°
» . . .	16 »	81°	79.6°	— 1.4°

Neuerdings hat Hr. Dr. O. Schumann [2]) in einem sehr sinnreich construirten Apparat meine Beobachtungen einer Prüfung unterzogen, deren Resultate er in die Worte zusammenfasst: »Ich habe diese Wiederholung für normale Buttersäure in einem Apparat ausgeführt, der mir jeden Zweifel an der Richtigkeit der Kahlbaum'schen Beobachtung zu heben scheint«. Hr. Dr. Schumann notirt beim Druck 36 mm den Kochpunkt der Buttersäure mit 84°. Ich fand

[1]) Meine Schrift pag. 140. Diese Berichte XVII, 1271.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2085.

bei diesem Druck 83.7°. Ich darf wohl auch noch auf das vollständige Uebereinstimmen des bei weitem grössten Theils meiner Resultate mit den mir leider zuerst entgangenen, werthvollen Beobachtungen [1]) des Hrn. Dr. Schumann aufmerksam machen, das doch wohl auch für den Werth meiner Zahlen einigermassen spricht.

Ein Versuch über den Kochpunkt der Isovaleriansäure bei vermindertem Drucke, den ich im Sommer dieses Jahres anstellte, behufs Zurückweisung des mir brieflich gemachten Einwurfes, die von mir beobachteten Differenzen seien möglicher Weise auf Reibungswiderstände zurückzuführen, da bei meinem Apparat das Barometer verhältnissmässig weit von der Blase entfernt sei, gab für die Drucke 21 und 30 mm gleichfalls genügend übereinstimmende Zahlen.

Soweit der Vergleich meiner Zahlen mit sonstigen mir bekannten und zur Controle geeigneten Beobachtungen. Es sei mir gestattet, nunmehr die von den Hrn. Ramsay und Young bisher veröffentlichten [2]) Zahlen gleichfalls einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen. Ich beginne mit den zuerst veröffentlichten Tensionsbestimmungen der Essigsäure, die ich mit den Bestimmungen Landolt's und Wüllner's vergleiche.

Essigsäure [3]).

Druck in mm	Ramsay-Young Temp.	Landolt Temp.	Wüllner Temp.
10	17.5°	6.4°	—
20	30.0°	20.8°	—
30	37.2°	30.2°	28.6°
40	43.0°	37.5°	36.6°
50	47.5°	43.0°	42.2°
60	51.3°	47.5°	46.1°
70	54.5°	51.5°	49.5°
80	57.4°	54.9°	52.5°
90	60.0°	58.0°	55.5°
100	62.6°	60.9°	58.3°

[1]) Wied., Ann. XII, pag. 40.

[2]) a. a. O. pag. 45.

[3]) Eine ähnliche Tabelle drucken die HH. Ramsay und Young (a. a. O.) ohne Quellenangabe aus Landolt, Liebig's Ann. Suppl.-Bd. 6, pag. 158, ab und citiren dabei als Originalarbeit falsch Wüllner: Poggendorff's Ann. 103, pag. 529. Auch ich musste die Zahlen von Wüllner den Landolt'schen Angaben entnehmen, da mir die Originalarbeit Wüllner's (voraussichtlich Bonn. Sitz.-Ber. Niederrhein. Gesellsch. 1867) auch nicht zu Gebote stand. Während die Landolt'sche Tabelle auf gleiche Temperaturen sich bezieht, habe ich dieselbe mit Hülfe graphischer Interpolation auf gleiche Drucke bezogen.

Ein Vergleich der innerhalb der Beobachtungsgrenzen auftretenden Differenzen zwischen den Angaben von Wüllner, Landolt und Ramsay und Young ergiebt:

Maximaldifferenz.

Wüllner-Landolt	= 2.6°	für entsprechende Drucke.
Wüllner-Ramsay und Young	= 8.6°	
Landolt-Ramsay und Young	= 11.1°	

In einer letzthin erschienenen Arbeit[1]) untersuchen die HH. Ramsay und Young eine Anzahl Körper auf ihre Dampfspannung in einem anderen als dem vorher erwähnten Apparat, die sich in Folge dessen wohl zur Vergleichung mit meinen eignen. In folgenden Tabellen gebe ich diejenigen Körper, die von uns gleichzeitig untersucht worden sind. Ich habe sie ebenfalls, wie alle folgenden Zahlen, auf gleiche Drucke bezogen und die Zahlen der HHrn. Ramsay und Young (R. u. Y.) durch graphische Interpolation gewonnen. Meine Zahlen (K.) sind der Tabelle: diese Berichte XVIII, 2107 entnommen. Die letzte Colonne (d) zeigt die Differenzen.

Anilin.

mm	R. u. Y.	K.	d
20	81.0°	83.0°	1.9°
22.5	83.6°	85.1°	1.5°
25	85.7°	87.2°	1.5°
50	102.1°	100.9°	1.2°

Chlorbenzol.

mm	R. u. Y.	K.	d
12.5	27.2°	29.7°	2.5°
15	30.3°	32.6°	2.3°
17.5	33.1°	35.6°	2.5°
20	35.6°	37.2°	1.6°
22.5	37.3°	39.1°	1.8°
25	40.0°	41.0°	1.0°
50	49.5°	52.3°	2.8°

Brombenzol.

mm	R. u. Y.	K.	d
12.5	45.2°	45.7°	0.5°
15	48.7°	49.6°	0.9°
17.5	51.8°	52.8°	1.0°
20	54.6°	55.7°	1.1°
22.5	57.0°	58.1°	1.1°
25	59.1°	60.1°	1.0°
50	74.2°	70.7°	4.5°

[1]) Chem. Soc.-Journ. No. 274, p. 640, Septbr. 1885.

Um die Grösse dieser Differenzen einigermaassen zu charakterisiren, diene folgende Tabelle der Dampfspannung der Essigsäure zweier verschiedenen Darstellungen Regnault's [1]):

mm	Präparat I	Präparat II	d
7	10.4°	13.5°	3.1°
8	12.5°	15.5°	3.0°
9	14.4°	17.5°	3.1°
10	16.0°	19.1°	3.1°

Bei Anwendung entsprechender Methoden finden sich demnach folgende Temperaturdifferenzen für gleiche Drucke beobachtet:

Namen der Beobachter	Differenzen Mittel	Differenzen Maximum
Schumann-Kahlbaum	—	0.3°
Ramsay-Regnault [2])	0.4°	0.8°
Ramsay-Kahlbaum	1.7°	4.5°
Landolt-Wüllner	1.8°	2.6°
Beutnagel-Kahlbaum	2.6°	5.7°
Regnault [verschiedene Präparate] [1])	3.1°	3.1°
Ramsay-Landolt	5.0°	11.1°
Ramsay-Wüllner	5.5°	8.6°

Ich habe der Tabelle noch beizufügen, dass ich nicht etwa gewählt, sondern alle mir zu Gebote stehenden Zahlen verglichen habe. Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass zwischen den Resultaten aller der verschiedenen Beobachter sich stets mehr oder weniger bedeutende Differenzen zeigen und dass aus dem Nichtübereinstimmen verschiedener, selbst gleichartiger Beobachtungen nicht sofort ein »werthlos« abgeleitet werden darf.

Natürlich habe ich nur solche Zahlen mit einander verglichen, die jeweilen auf entsprechende Weise beobachtet wurden, so die Kochpunkte für Anilin, Chlorbenzol, Brombenzol der HHrn. Ramsay und Young mit den meinen, die denn auch eine ausreichende Uebereinstimmung zeigen. Die erstgenannten HH. haben, wie schon gesagt, jedoch auch noch auf andere Weise beobachtet, wie das beim Alkohol der Fall gewesen zu sein scheint. Finden sie dabei ein Nichtübereinstimmen ihrer Zahlen mit den meinen, so wird das nicht als ein Beweis gegen, es wird im Gegentheil als ein Beweis für meine Ansicht aufgefasst werden müssen.

In dem Apparat, in dem die Kochpunkte von Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol bestimmt wurden, scheinen die untersuchten Körper

---

[1]) Mém. de l'Acad. XXVI. 755. Landolt, Liebig's Ann. Suppl. 6, 160.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2856.

in der That gekocht zu haben. Deutlich ist das allerdings aus der Arbeit und der sie begleitenden Zeichnung auch nicht zu ersehen, doch lässt das Uebereinstimmen mit meinen Zahlen darauf schliessen; in dem anderen von den HHrn. Beobachtern für Spannkraftsmessungen so warm empfohlenen Apparat[1]) kann aber von Kochen gar nicht die Rede sein.

In diesem Falle beobachteten die HH. Prof. Ramsay und Dr. Young im Wesentlichen folgendermaassen: In ein gläsernes, cylinderförmiges Siedegefäss, dass durch ein seitliches Ansatzrohr über einer gekühlten Vorlage mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung stand, führte durch einen doppelt durchbohrten Kautschukverschluss ein Thermometer, dessen Kugel mit Baumwolle sorgfältig umwickelt war, und ein mit einem Hahn verschliessbares Trichterrohr, dessen untere Oeffnung so gebogen war, dass sie eben das Thermometer berührte. Umhüllt war das Siedegefäss durch ein anderes weiteres, das als Wärmequelle diente, indem in demselben irgend ein passender Körper gekocht wurde, dessen Dampf alsdann das eigentliche Siedegefäss umspülte. Sollte eine Beobachtung angestellt werden, so wurde der Hahn am Trichterrohr geöffnet und langsam so viel Flüssigkeit am Thermometer hinablaufen gelassen, bis die Wolle vollkommen mit Flüssigkeit durchtränkt erschien. Dann wurde erwärmt und Temperatur und Druck abgelesen. In welcher Weise die Ablesungen am Manometer vorgenommen wurden, ist nicht mitgetheilt. In diesem Apparate wurden die Messungen der Spannkräfte der Essigsäure vorgenommen, voraussichtlich auch die des Alkohols und der anderen ungenannten Körper, die meine Zahlen werthlos machen sollen.

Es bedarf keiner langen Auseinandersetzung, dass in diesem Apparat der untersuchte Körper in der That keineswegs kochte, sondern dass er nur an der durch die Baumwolleumhüllung der Thermometerkugel sehr vergrösserten Oberfläche verdampft, dass aber bei vermindertem Druck nur von der Oberfläche abgegebene Molekel genügen, Maximalspannkräfte zu erzielen, ist bekannt. Es wird also, trotzdem alle Molekeln der Flüssigkeit ohne Aenderung des äusseren Druckes in den dehnbaren Aggregatzustand übergehen, in diesem Falle nicht der Kochpunkt der Flüssigkeit bestimmt werden; also müssen die in dem Apparat und in der Weise vorgenommenen Bestimmungen von den meinen abweichen.

An den Regnault'schen Angaben für Alkohol bemerkte ich zuerst die Differenzen, die die Bestimmungen der Dampfspannung auf dynamischen und auf statischem Wege zeigen, die dort beobachteten Differenzen mussten mir jedoch, um daraus Schlüsse ziehen zu wollen,

[1]) Chem. Soc. Journ. No. 266, pag. 45.

viel zu geringfügig erscheinen; wie ich oben gezeigt habe, differiren die eigenen Angaben Regnault's für Essigsäure verschiedener Darstellung bei dem gleichen Druck um 3⁰. Was will da eine Differenz wie die grösste von mir für Alkohol beobachtete von 5⁰ bedeuten? Nur die Bewegung der Differenz schien auffallend und veranlasste mich, weiter zu forschen, doch auch die anderen etwa vergleichbaren Regnault'schen Zahlen, z. B. für Benzol, schienen mir wenig geeignet [1]). Anders ging es mit den Zahlen von Landolt. Der Werth derselben erschien mir damals nicht zweifelhaft, und auch heute, trotz der bedeutenden Unterschiede, die die Zahlen der HHrn. Ramsay und Young zeigen, ist mein Glaube kaum erschüttert. Hier lagen für eine Reihe chemisch verwandter Körper doppelte Beobachtungen vor, die so bedeutende Differenzen innerhalb der Beobachtungsgrenzen wiesen, dass an Beobachtungsfehler doch wohl kaum gedacht werden konnte. Stiegen doch innerhalb dieser Grenzen die Differenzen bis auf 40⁰.

Diese Differenzen, die doch einmal nicht fortzuleugnen sind, erklären die HH. Ramsay und Young aus Ueberheizen des Apparates und dadurch hervorgerufenem Ueberhitzen des Dampfes. Nun wird wohl die »Ueberhitzung« des Dampfes nicht bestritten werden können, insofern er ja in der That wärmer ist, als die statische Methode voraussetzen lässt. Es fragt sich nur, ist diese »Ueberhitzung« wirklich nur eine »Ueberheizung«, d. h. ist dem Dampf gewissermaassen nur zufällig unnöthig ein Plus an Wärme zugeführt oder bedarf er derselben, um eine Kraft zu lösen, die er in einem Falle zu überwinden, im andern Falle nicht zu überwinden hat. Ist somit die Ueberhitzung eine aus der Zusammensetzung des Körpers geregelte Grösse oder ist sie es nicht? Ich habe schon in meiner Schrift, pag. 130, mich dahin ausgesprochen, dass ich eine im Körper selbstwirkende Kraft für die Urheberin dieser Erscheinung halte; die von den HHrn. Ramsay und Young aufgestellte Behauptung, dass nur Ueberheizen der Grund sei, will mir aus folgenden Ueberlegungen wenig einleuchten.

1) War das Thermometer durch das eigenthümlich geformte Siederohr verhältnissmässig weit von der Platinblase entfernt [2]),
2) musste das fortwährende Durchleiten von Luftblasen auf überheizten Dampf kühlend wirken [3]),
3) war die bewegte Flüssigkeit wenig geeignet, Ueberheizung eintreten zu lassen,

---

[1]) Vergl. pag. 95 meiner Schrift, Anmerkung und Tafel 6, Fig. 35.

[2]) Vergl. Tafel A meiner Schrift.

[3]) Ich erinnere daran, dass ich durch starkes Luftdurchblasen den Kochpunkt des Chinolins von 238⁰ bis auf 208⁰ hinabdrücken konnte (S. 56 meiner Schrift).

4) habe ich fast alle meine Kochpunkte für 760 mm Druck sowohl, als auch, soweit andere Kochpunkte für niedere Drucke mir bekannt, niedriger als alle anderen Beobachter gefunden,

5) spricht doch wohl die eigenthümliche Bewegung der Differenzen zwischen den Landolt'schen und meinen Zahlen dagegen; während einmal die Differenzen mit wachsender Temperatur, wie vorauszusehen, wachsen:

Buttersäure . . . bei 20 mm Kchpkt. 19.9°, Diff. 8°,
Isovaleriansäure » 20 » » 83.6°, » 27°,

sinken sie im Gegentheil das andere Mal:

Isovaleriansäure bei 10 mm Kchpkt. 70°, Diff. 36°,
» » 50 » » 100°, » 15°.

Findet nun, wenn ich so sagen darf, eine mechanische Ueberheizung statt, wie die HH. Ramsay und Young annehmen, so sollten doch mit steigenden Temperaturen in allen Fällen die Differenzen wachsen.

Und ein anderes Beispiel:

Maximaltension der Propionsäure bei 25 mm verlangt 46.5°,
der Kochpunkt 59.0°, Differenz 12.5°,
Maximaltension der Isovaleriansäure bei 15 mm verlangt 46.8°,
der Kochpunkt 78.5°, Differenz 31.7°.

Warum sollte, da der Druck also offenbar eine der Verdampfung entgegengesetzte Kraft noch vermindert, der Dampf der Isovaleriansäure so viel mehr überheizt werden, als der der Propionsäure, da doch zum Verdampfen beider die gleiche Wärmemenge nöthig!

Ich glaube in der That, der Gedanke der einfachen Ueberheizung ist aufzugeben, die Ueberhitzung des Dampfes ist in der Constitution des Körpers begründet, dann wird aber auch diese Grösse eine constante sein und die beiden Methoden der Dampfspannkraftsbestimmung, die dynamische und die statische, werden übereinstimmende Resultate nicht geben.

Basel, den 22. November 1885.

613. W. Ramsay: Ueber die zwischen Untersalpetersäure und Quecksilber stattfindende Reaction.

(Eingegangen am 30. November.)

Herr Schertel hat in einem sehr sorgfältigen Referat über eine von J. I. Cundall und mir veröffentlichte Abhandlung[1]), die Ansicht ausgesprochen, dass wenn die Untersalpetersäure auf Quecksilber nach der Gleichung $N_2O_4 + Hg = HgNO_3 + NO$ einwirkt, eine Aenderung des Volumens nicht eintreten kann; Herr Lunge soll auch dieser Meinung sein. Wenn die Untersalpetersäure wirklich die Formel N_2O_4 besässe, so würde diese Behauptung natürlich richtig sein. Da aber diese Substanz bekanntlich eine Mischung von N_2O_4 mit NO_2 ist, so muss die betreffende Reaction von einer Contraction begleitet sein. Wenn sie z. B. die Formel NO_2 hätte, so würde eine Volumverminderung von 2 bis 1 stattfnden; und die actuelle Verminderung, nachdem die Reaction vollkommen ist, muss dem Gehalt an NO_2 proportional sein. Bei der Zimmertemperatur und dem in unseren Versuchen vorhandenen Druck muss der Zersetzungsgrad von N_2O_4 in $2NO_2$ ungefähr 15 pCt. erreicht haben; und unter diesen Umständen war eine Contraction zu erwarten, was von uns in Wirklichkeit beobachtet worden ist.

Bristol, im November 1885.

---

614. Ad. Claus und O. Volz: Ueber β-Naphtol-*o*-Sulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 2. December.)

Die zweite Sulfonsäure, welche sich nach den Angaben von Rumpf[2]) aus dem β-Naphtol durch Sulfoniren bei niederer, unter 66° C. liegender Temperatur neben der schon länger bekannten, sogen. Schäffer'schen Säure, — für die wir die Beziehung $\beta = \beta$ für die Stellung der Hydroxyl- und der Sulfon-Gruppe nachgewiesen haben[3]) — bildet, ist bis jetzt noch gar nicht näher untersucht. — Die Farbenfabrik »vormals Bayer & Cie. in Elberfeld« stellte uns in liberalster Weise die zu einer eingehenden Untersuchung nöthigen Mengen des

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 602, Referate.
[2]) Diese Berichte XV, 1352.
[3]) Diese Berichte XVIII, Heft 17.

fast reinen Natronsalzes zur Verfügung, wofür wir derselben auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank auszusprechen nicht verfehlen wollen.

Die Rumpf'sche Säure, wir bezeichnen sie, ihrer unten nachgewiesenen Structur entsprechend, als β-Naphtol-*o*-Sulfonsäure oder als β_1-β_2-Naphtolsulfonsäure, ist dadurch charakterisirt, dass sie zwei Reihen von Salzen bildet: nämlich ausser den einfachen, neutralen Salzen noch basische, in denen auch das Naphtolhydroxyl-Wasserstoffatom durch Metall vertreten ist. Das in Alkohol leicht lösliche Natriumsalz, mittelst dessen unsere Säure von ihrem Isomeren getrennt wird, und das bis jetzt die einzige bekannte Verbindung derselben repräsentirt, ist nichts anderes, als ein solches basisches Salz von der Formel:

$$C_{10}H_6 \cdots ONa \cdots SO_3Na.$$

Das Salz krystallisirt aus der heissen, alkoholischen Lösung beim Erkalten in kugeligen, aus feinen, radial gruppirten Nadeln zusammengesetzten Massen, die äusserst hygroskopisch und in Wasser in jedem Verhältniss löslich sind. — Das bei 110° C. getrocknete Salz führte bei den Analysen zu folgenden Ergebnissen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Na	17.0	16.84	17.16 pCt.

Das neutrale Natriumsalz, $C_{10}H_6 . OH . SO_3Na$, wird am bequemsten aus dem basischen Salz durch Versetzen mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt; es krystallisirt dann nach dem gebildeten Natriumsulfat in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, welche in Alkohol schwer löslich sind, sich in Wasser aber leicht lösen, ohne jedoch zerfliesslich zu sein.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Na	9.53	9.40	9.36 pCt.

Die beiden Kaliumsalze sind den Natronverbindungen vollkommen entsprechend — von den Baryum- und Calciumsalzen sind die neutralen sowohl, wie die basischen in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich und können also aus den concentrirten, wässrigen Lösungen durch Alkohol gefällt werden.

Das neutrale Zinksalz krystallisirt aus der concentrirten, wässrigen Lösung in Nadeln, die der Formel $(C_{10}H_7O . SO_3)_2Zn + 2H_2O$ entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.49	6.58 pCt.

Das neutrale Bleisalz, durch Neutralisation der aus dem Barytsalz durch Fällen mit Schwefelsäure freigemachten Säure mit Bleicarbonat dargestellt, ist in Wasser und wässrigem Alkohol löslich.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhomboëdern, entsprechend der Formel:

$$(C_{10}H_7O\,.\,SO_3)_2Pb + 2^1/_2H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.56	6.4 pCt.
Pb	31.51	31.69 » [1]

Von basischen Bleisalzen wurden verschiedene erhalten: Versetzt man eine heisse, verdünnte Lösung des neutralen Natriumsalzes mit Bleiessig, so fällt sofort ein schwerer Niederschlag, dessen Zusammensetzung keine constante ist. — Aus der davon heiss abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten in gelben, glänzenden Kryställchen ein Salz von der Formel:

$$C_{10}H_6 \lessdot \begin{matrix} O - - - Pb \\ SO_3 - - Pb \end{matrix} \gtrdot O,$$

das, nachdem es einmal auskrystallisirt ist, in Wasser kaum mehr löslich ist.

	Gefunden	Berechnet
Pb	63.21	63.6 pCt.

Lässt man die nach dem Erkalten davon getrennte Mutterlauge concentriren, so krystallisirt ein drittes Salz von rother Farbe aus, dessen Zusammensetzung der Formel:

$$C_{10}H_6 \lessdot \begin{matrix} O - - PbOH \\ SO_3 - - PbOH \end{matrix}$$

entspricht.

	Gefunden	Berechnet
Pb	62.1	61.8 pCt.

Zum Nachweis der Stellung, welche die Sulfongruppe in unserer Säure eingenommen hat, wurde wieder die Phosphorsuperchlorid-Reaction angewendet. — Dafür ist zu bemerken, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in niedereren, d. h. Temperaturen unter 150° C. sich mit grosser Vorliebe complicirter zusammengesetzte, veresterte Verbindungen ähnlicher Art bilden, wie solche von mir und Zimmermann[2]) aus der gewöhnlichen β-Naphtolsulfonsäure, man kann sie ihrer Structur nach wohl am besten als β-Naphtol-allo-β-Sulfonsäure bezeichnen, erhalten worden sind. Neben einem Tri-Chlornaphtol-Phosphorsäureester $PO\,.\,(O\,.\,C_{10}H_6Cl)_3$, und einem Di-Chlornaphtol-Naphtolsulfonsäure-Phosphorsäureester $PO\,.\,(O\,.\,C_{10}H_6Cl)_2\,.\,O\,.\,C_{10}H_6(SO_3H)$, haben wir namentlich noch einen Di-Chlornaphtol-Schwefligsäureester $SO\,.\,(O\,.\,C_{10}H_6Cl)_2$, isolirt und untersucht.[3]) Derartige Verbindungen entstehen

[1]) Für das entwässerte Salz.

[2]) Diese Berichte XIV, 1477.

[3]) Ausführlicheres über diese Verbindungen, vergl. Volz, Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1884, 16.

namentlich reichlich, wenn die basischen Salze der Pentachloridreaction unterworfen werden. Ein anderer Unterschied zeigt sich für die Anwendung der basischen Salze einerseits, der neutralen andererseits nicht, und unsere Vermuthung, dass vielleicht in den basischen Salzen die Ersetzung der Naphtolhydroxylgruppe durch Chlor leichter erfolgen möchte, fand durch den Versuch keine Bestätigung.

Wird mit der nöthigen Menge Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur — über 150° C. — erhitzt, so erfolgt die Eliminirung der Sulfongruppe, und man erhält, je nachdem in vorwiegender Menge, Chlornaphtol und Dichlornaphtalin. Chlornaphtol entsteht in grösserer Menge, wenn 1 Molekül des neutralen Natronsalzes mit 2 Molekülen Pentachlorid auf 150—160° C. erhitzt wird. Dichlornaphtalin wird in reichlicherer Menge gebildet, wenn 3 Moleküle der Phosphorverbindung auf 1 Molekül des Salzes zur Anwendung kommen, und wenn die Umsetzungstemperatur auf 165 bis 170° C. gesteigert wird. Immer aber tritt auch hier die Verdrängung der Naphtolhydroxylgruppe durch Chlor erst ein, nachdem die Sulfongruppe abgespalten ist, so dass man ein gechlortes Naphtylsulfonderivat unter keinen Umständen erhält. Nach beendigter Umsetzung wird die Reactionsmasse in Wasser geworfen und dann mit Wasserdampf destillirt, wobei Chlornaphtol und Dichlornaphtalin übergehen. Man trennt sie am besten durch verdünnte Natronlauge.

Das β_1-β_2-Chlornaphtol bildet nach dem Umkrystallisiren und Sublimiren feine, farblose Nadeln, die sich zu einem dichten Filz zusammenpressen und bei 101° C. (uncorr.) schmelzen. Sie sind in heissem Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge löslich, lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc., und hinterbleiben aus allen diesen Lösungen beim Eindunsten in sehr feinen, eisblumenartig an den Gefässwänden haftenden Nadeln. In Petroläther ist das β_1-β_2-Chlornaphtol weniger leicht löslich, und dieses Lösungsmittel wird daher zum reinigenden Umkrystallisiren am besten angewendet. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 . OH . Cl$
C	67.19	67.23 pCt.
H	4.33	3.92 »
Cl	19.99	19.89 »

Wie schon oben erwähnt, werden bei der Pentachloridreaction immer nicht unbeträchtliche Mengen des β_1-β_2-Chlornaphtols in Form von esterartigen Verbindungen erhalten. Diese zerlegen sich bei der Destillation der Reactionsmasse mit Wasserdampf allerdings allmählich,

aber doch nur langsam. Schneller kommt man zum Ziel, das in ihnen enthaltene Chlornaphtol zu gewinnen, wenn man die nach kurzer Destillation der Reactionsmasse mit Wasserdampf bleibenden theerartigen Massen mit Natronlauge auskocht und die erhaltenen alkalischen Lösungen mit Schwefelsäure schwach ansäuert und nun mit Wasserdampf destillirt. Das β_1-β_2-Chlornaphtol siedet bei 307—308° C. (uncorr.).

Das β_1-β_2-Dichlornaphtalin krystallisirt aus den verschiedensten Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig etc., meist in warzenförmig gruppirten Krystallaggregaten, am deutlichsten erhält man die Krystalle als kleine, glänzende Blättchen beim Erkalten aus einer heissen, wässrig alkoholischen Lösung. Ebenso sublimirt es in flachen, glänzenden Blättchen, doch muss man die sublimirten Dämpfe in ein ziemlich abgekühltes Gefäss leiten, da der Schmelzpunkt der Verbindung bei 61.5° C. (uncorr.) liegt. Es siedet bei 286° C. (uncorr.) und ist allen seinen Eigenschaften nach identisch mit dem von Clève[1]) aus der β-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure durch Phosphorpentachlorid erhaltenen sogenannten ϑ-Dichlornaphtalin. In Wasser ist es unlöslich.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$
C	60.39	60.92 pCt.
H	3.42	3.04 »
Cl	36.57	36.04 »

Aus 100 g naphtolsulfonsaurem Natron berechnen sich 75 g Dichlornaphtalin. Im günstigsten Fall wurden 18 g reines Dichlornaphtalin aus 100 g des Natronsalzes erhalten. Bei der Reaction mit basischem Natronsalz wurden als beste Ausbeute 6 g Dichlornaphtalin aus 100 g des Salzes erhalten.

Bei unseren Versuchen, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1.15 spec. Gew.) zu Phtalsäure oder einem gechlorten Derivat derselben zu gelangen, welches einen Aufschluss über die Stellung der Chloratome gestatten möchte, haben sich weder mit dem Chlornaphtol, noch mit dem Dichlornaphtalin brauchbare Resultate herausgestellt. In allen Fällen wurden sauere, chlorhaltige Producte von syrupartiger Consistenz erhalten, aus denen sich wohl nach einiger Zeit etwas Festes, jedoch nichts Krystallinisches, abschied, aus denen sich aber weder durch fractionirtes Sublimiren, noch durch fractionirtes Fällen der Alkalisalze mit Silbernitrat eine reine, einheitliche Verbindung erzielen liess. Eine Säure namentlich von den Eigenschaften einer der Monochlorphtalsäuren war absolut nicht

[1]) Bull. soc. chim. 29, 414. Jahresber. 1878, 857.

zu erhalten, und nach den weiter unten zu erwähnenden Ergebnissen der Oxydation mit Chromsäure dürfte es als das wahrscheinlichste anzusprechen sein, dass die Salpetersäureoxydation sich zum Theil auf die gechlorte, zum Theil auf die chlorfreie Seite der besprochenen Naphtalinderivate wirft und aus dem Dichlornaphtalin so ein Gemisch von Phtalsäure und Dichlorphtalsäure bildet, dessen Trennung nicht in einfacher Weise zu gelingen scheint. Ich habe übrigens neuerdings diese Versuche wieder aufnehmen lassen und hoffe, bald Näheres darüber mittheilen zu können.

Auch die Oxydation unseres Dichlornaphtalins mit Chromsäure in Eisessiglösung verläuft nicht in so glatter Weise, wie das sonst meist bei den gechlorten Naphtalinen beobachtet werden konnte. Geht man von der Annahme aus, dass die Oxydation zu einem Dichlornaphtochinon — also ohne Austritt von Chlor — führt, so sind auf 1 Molekül Dichlornaphtalin 3 Atome Sauerstoff, also 2 Moleküle Chromsäure, nöthig. Und diese Mengen Chromsäure werden auch bei starker Verdünnung mit Eisessig leicht reducirt. Lässt man die Reaction bei Anwendung von 5 g Dichlornaphtalin, in 30 g Eisessig gelöst, in der Wärme verlaufen, so bleibt auch bei Zusatz eines Ueberschusses von Chromsäure über die oben berechnete Menge ziemlich viel Dichlornaphtalin unverändert, und es entsteht fast gar kein Chinon. In der Kälte dagegen, wenn man unter Abkühlen mit kaltem Wasser die Chromsäure in kleinen Portionen in die Eisessiglösung einträgt, erhält man ein Product, das sich beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser in gelben, dicken, klumpigen Massen ausscheidet. Aber auch dieses Product ist ein Gemisch von etwa 4—5 Theilen unverändertem Dichlornaphtalin mit 1 Theil Dichlornaphtochinon. Zur Illustration des ganzen Vorganges sei folgender, quantitativ ausgeführter Versuch angeführt:

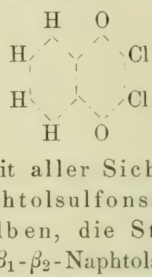
5 g Dichlornaphtalin wurden mit 7 g Chromsäure (das entspricht einem merkbaren Ueberschuss gegenüber der obigen Berechnung, nämlich etwa $2^3/_4$ Molekülen) oxydirt. Aus der Eisessiglösung fielen auf Zusatz von Wasser im Ganzen noch 2.48 g des Gemisches von Dichlornaphtalin und Chinon aus; die andere Hälfte des in Reaction gebrachten Dichlorides war zu löslichen Verbindungen, offenbar einem Säuregemisch, oxydirt, wie es auch aus der Oxydation mit Salpetersäure hervorgegangen war. — Da eine Trennung des Dichlornaphtochinons als solchen von dem unveränderten Dichlornaphtalin sich weder durch fractionirtes Krystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, noch durch fractionirtes Sublimiren als möglich erwies, andererseits aber durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge das Dichlorchinon leicht, freilich unter Umsetzung in Oxychlorchinon, zu einer dunkelrothen Lösung gelöst

wird, während das Dichlornaphtalin davon ungelöst bleibt, so wurde diese Trennungsmethode zur Bestimmung der Mischung benutzt. Es hinterblieben 2.008 g Dichlornaphtalin, und aus der alkalischen Lösung fielen auf Zusatz von Salpetersäure 0.409 g Oxychlornaphtochinon, entsprechend 0.445 g Dichlornaphtochinon, so dass also aus den 5 g in Arbeit genommenen Dichlornaphtalins noch nicht ganz 10 pCt. Chinon erhalten wurden.

Da sich, wie gesagt, kein Mittel auffinden liess, das erhaltene Chinon aus dem Gemenge in reinem Zustand zu gewinnen und es so direct der Charakterisirung und Bestimmung zugänglich zu machen, so wurden zunächst die Producte aus einer Reihe von Versuchen dazu benutzt, in der oben beschriebenen Weise eine grössere Menge des entsprechenden Oxychlornaphtochinons zu gewinnen. — Nach dem Reinigen, besonders durch wiederholtes Sublimiren, wurde es in den charakteristischen, gelben Krystallnadeln mit dem Schmelzpunkt 215^0 C. erhalten, welche das Oxychlor-α-naphtochinon kennzeichnen. — Chlorbestimmung ergab: gefunden 16.82 pCt., berechnet 17.0 pCt.

Auch die Darstellung des Anilinderivates haben wir benutzt, um einen weiteren Belag für die Identität des aus unserm Dichlornaphtalin erhaltenen Dichlornaphtochinons mit der sogenannten α-Verbindung beizubringen. — Die Bildung des Anilids geht in der erwarteten Weise beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Anilin sehr leicht vor sich, und man kann dazu das rohe Gemenge von Dichlornaphtochinon und Dichlornaphtalin ganz direct vortrefflich verwenden, da von dem letzteren das Anilid in Folge seiner geringeren Löslichkeit sehr einfach zu trennen ist. Wir erhielten das Anilid durch Sublimation rein in den bekannten, schönen, rothen Kryställchen mit dem Schmelzpunkt 202^0 C. (uncorr.).

Kann es hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass das in den oben beschriebenen Versuchen erhaltene Chinon wirklich das α-Dichlornaphtochinon der Structur:



ist, so ist dadurch auch mit aller Sicherheit nachgewiesen, dass der Rumpf'schen β-Naphtolsulfonsäure, wie den beschriebenen Derivaten derselben, die Stellung β_1-β_2 zukommt. — Interessant ist, dass diese β_1-β_2-Naphtolsulfonsäure, in welcher Hydroxyl- und Sulfongruppe in benachbarter, β-β-Orthostellung stehen, so leicht und gern basische Salze bildet, während die gleiche Fähigkeit, meines Wissens, bis jetzt bei keiner anderen

Sulfonsäure des β-Naphtols aufgefunden werden konnte. — Für die von ihm untersuchte Di- und Trisulfonsäure des α-Naphtols hat R. Schultze[1]) die gleiche Fähigkeit, basische Salze mit Vorliebe zu bilden, nachgewiesen. Ich bin in der Lage, in einer nächstens folgenden Mittheilung zu zeigen, dass nach Untersuchungen von Mielcke und mir in diesen beiden Säuren je eine Sulfongruppe zu dem α-Naphtolhydroxyl in benachbarter Stellung steht.

Bei Gelegenheit der Prüfung von rohem Dichlornaphtalin, wie es direct aus der Phosphorsuperchloridreaction hervorgegangen war, auf einen Gehalt von Phosphorsäureestern wurde beim Schmelzen einer Probe mit Soda und Salpeter das Auftreten eines gelben Dampfes beobachtet, der sich beim Auffangen in einem kalten Gefäss zu intensiv gelben Krystallen verdichtet. Bei den weiteren Versuchen, die wir an diese Beobachtung anknüpfen, hat sich dann gezeigt, dass auch ohne Zusatz von Salpeter sowohl aus dem β_1-β_2-Dichlornaphtalin, wie aus dem β_1-β_2-Chlornaphtol durch Erhitzen mit Kalk oder mit Natronkalk dieselbe Verbindung erhalten wird, aber freilich sind die Ausbeuten unter diesen Umständen viel geringer, als unter Zusatz von Salpeter, insofern ein grosser Theil der ursprünglichen Materialien unverändert abdestillirt. Ebenso kann auch aus dem β_1-$\beta_2$naphtolsulfonsauren Natron direct das gleiche Product in geringen Mengen dargestellt werden. — Die beste Gewinnungsmethode ist aber entschieden die, das rohe, Chlornaphtol-haltige, Dichlornaphtalin mit 6 Theilen entwässerter Soda und 1 Theile Salpeter gut zu mischen und das Gemisch auf etwa 300° C. zu erhitzen. Bei langsamem Sublimiren bildet die neue Verbindung prachtvolle, goldgelbe, glänzende säulenförmige Nadeln, welche constant bei 229° C. (uncorr.) schmelzen. — In Chloroform, Eisessig Aether und Alkohol lösen sich dieselben verhältnissmässig nicht gerade leicht zu schwefelgelben Lösungen, die eine meergrüne Fluorescenz zeigen. In Schwefelkohlenstoff lösen sie sich leichter, doch zeigt diese Lösung keine Fluorescenz. —

Die Analysen führen zu der einfachsten Formel: $C_{10}H_6O$:

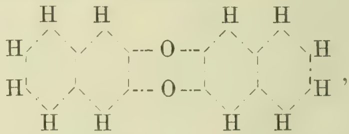
	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	83.8	84.28	84.51 pCt.
H	4.15	4.23	4.22 »

Doch muss der Dampfdichtebestimmung nach die Molekularformel doppelt so gross = $C_{20}H_{12}O_2$, angenommen werden, denn es wurde die Dichte, auf H = 1 bezogen, durch den Versuch zu 150 gefunden, während die Formel $C_{20}H_{12}O_2$ 142 berechnen lässt. — Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der V. Meyer'schen Verdrängungs-

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg i./B. 1883.

methode in der von Schwarz vorgeschlagenen Form ausgeführt, und dabei zeigte sich, dass eine vollständige Vergasung, allerdings unter geringfügiger Zersetzung, erst etwa bei 500° C. eintritt. Bei einer Anzahl von Versuchen, in denen nicht so hoch erhitzt wurde, erhielten wir sehr unter einander differirende Resultate, und es fand sich denn auch immer mehr oder weniger Substanz in dem Schiffchen vor. — Die gemachten Temperaturangaben, die natürlich nur annähernde sein sollen, stützen sich auf Berechnung aus dem beim Erhitzen der Versuchsröhre entwichenen Luftvolumen.

Nach diesen Resultaten dürfte die neue Verbindung wohl nichts anderes sein, als der Doppeläther von 2 Molekülen β_1-β_2-Dioxynaphtalin, entsprechend der Formel:



und damit stimmt denn auch die oben erwähnte Beobachtung überein, dass zu ihrer Darstellung die oxydirende Mitwirkung des Salpeters nicht erforderlich ist.

Die Untersuchung dieses Dinaphtylenäthers wird fortgesetzt, und es sei hier nur noch erwähnt, dass wir durch die gleiche Reaction bei Versuchen mit verschiedenen gechlorten Naphtalinen, und mit verschiedenen Chlornaphtolen nur noch aus dem β-β-Dichlornaphtalin ein analoges Product erhalten konnten. Dieses bildet ebenfalls gelbe Nadeln, welche aber einen höheren Schmelzpunkt — gegen 260° C. — besitzen.

Freiburg i./B., November 1885.

---

615. Emil Voges: Ueber die Identität von Böttinger's Pyridindicarbonsäure mit der Lutidinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. December.)

Die Thatsache, dass entgegen den theoretischen Anschauungen über die Pyridinderivate nicht zwei, sondern drei Pyridindicarbonsäuren (Cinchomeronsäure = β - γ - Pyridindicarbonsäure, Lutidinsäure und Böttinger's Pyridindicarbonsäure) beschrieben worden sind, welche γ-Pyridinmonocarbonsäure — Isonicotinsäure — lieferten, hat schon zu verschiedenen Bemerkungen, sowie experimentellen Versuchen Anlass gegeben, ohne dass bis heute der Widerspruch endgültig gelöst

worden wäre. Ladenburg und Roth[1]) haben allerdings vor kurzem hervorgehoben, dass eine Identität der Böttinger'schen Pyridindicarbonsäure mit der Lutidinsäure von Weidel und Herzig nicht unwahrscheinlich sei. Ein von ihnen aus dem animalischen Theer isolirtes Lutidin lieferte bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure, welche, von der Cinchomeronsäure verschieden, beim Erhitzen Isonicotinsäure gab nnd deshalb als α-γ-Pyridindicarbonsäure betrachtet wurde. Ladenburg und Roth hielten diese Pyridindicarbonsäure für identisch mit der Pyridindicarbonsäure Böttinger's; da ihre Säure aber auch einige Aehnlichkeit mit der Lutidinsäure zeigte, wurden sie auf die obige Vermuthung geführt. Bereits vor Erscheinen jener Abhandlung war ich damit beschäftigt, synthetisch gewonnenes α-γ-Dimethylpyridin (dasselbe von Hantzsch zuerst dargestellte α-γ-Lutidin, mit welchem Ladenburg und Roth[2]) bald darauf ihr Lutidin identificirten) in gleicher Richtung zu untersuchen.

Die Lutidinsäure von Weidel und Herzig und Böttinger's Pyridindicarbonsäure weisen aber ausser der Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte auch Differenzen bezüglich der Salze auf. Wie nun Ladenburg und Roth[1]) die erstere dem Nachweise der Identität entgegenstehende Schwierigkeit ziemlich beseitigen, bin ich durch genauere Untersuchung der Salze der synthetisch erhaltenen α-γ-Pyridindicarbonsäure zu demselben Resultate gelangt.

Weidel und Herzig[3]) haben von ihrer Lutidinsäure ausser einigen sauren Salzen das Ammonsalz, Magnesiumsalz + $5H_2O$, Kupfersalz + $3H_2O$ und Calciumsalz + H_2O resp. + $3H_2O$ des genaueren beschrieben; Böttinger[4]) hingegen veröffentlichte die analytischen Daten für ein Silbersalz + $2H_2O$, ein Baryumsalz + $1\frac{1}{2}H_2O$ und ein Calciumsalz + $\frac{1}{2}H_2O$.

In der That zeigte die α-γ-Pyridindicarbonsäure völlige Uebereinstimmung mit der Lutidinsäure in dem Magnesiumsalz, dem hellblaugrünen krystallinischen Kupfersalz und dem Calciumsalz mit 1 Molekül Wasser, welches letztere auch Ladenburg und Roth[5]) beschrieben, sowohl was Aeusseres und Löslichkeit anbetrifft, als auch im Wassergehalt. Das Calciumsalz mit 3 Molekülen Wasser von Weidel und Herzig konnte trotz vieler Versuche bislang nicht erhalten werden; es wurde nur noch ein Calciumsalz + $5H_2O$ aufgefunden. Ungeachtet des letzteren Umstandes, der noch nach Möglichkeit aufgeklärt werden soll, ist aber an der Identität der α-γ-Pyridindicarbonsäure mit der

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 914.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1593.

[3]) Wiener Monatshefte I, 20.

[4]) Diese Berichte XIV, 69 und XVII, 94.

[5]) Diese Berichte XVIII, 917.

Lutidinsäure wegen der durchgängigen Uebereinstimmung in den genannten drei Salzen nicht zu zweifeln.

Böttinger's Mittheilungen bezüglich der von ihm dargestellten Salze seiner Pyridindicarbonsäure wichen jedoch von dem für die α-γ-Pyridindicarbonsäure Gefundenen erheblich ab. Die α-γ-Pyridindicarbonsäure giebt nach genauesten Untersuchungen ein Baryumsalz mit 3 Molekülen Wasser und ein solches mit 1 Molekül Wasser. Dem Silbersalz konnte ebenfalls nicht die von Böttinger aufgestellte Formel mit 2 Molekül Wasser zugeschrieben werden. Das an der Luft getrocknete Silbersalz ergab nur einen Feuchtigkeits-Gehalt von etwa 1 pCt. Dass ein Calciumsalz mit $^1/_2$ Molekül Wasser nicht erhalten wurde, sondern mit 1 Molekül bezw. 5 Molekülen Wasser, ist schon oben erwähnt worden.

Es erschien fast geboten, diese der Identität widersprechenden Angaben Böttinger's einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Es wurde daher Böttinger's Pyridindicarbonsäure nach dessen Verfahren aus Picolinmonocarbonsäure hergestellt und auf die von ihm analysirten Salze untersucht. Letztere zeigten beim Vergleich mit den correspondirenden Salzen der α-γ-Pyridindicarbonsäure vollständige Uebereinstimmung. Die Böttinger'sche Säure liefert ebenfalls ein Baryumsalz mit 3 Molekülen Wasser und eins mit 1 Molekül Wasser, welche Salze dieselbe Krystallform und gleiche Eigenschaften zeigten, wie die entsprechenden Salze der α-γ-Pyridindicarbonsäure, nicht aber ein Baryumsalz + $1^1/_2 H_2O$. Das lufttrockene Silbersalz besass gleichfalls nicht 2 Moleküle Wasser, sondern auch nur einen Feuchtigkeits-Gehalt von ca. 1 pCt. und wurde über Schwefelsäure wasserfrei. Schliesslich wurde durch die Analyse des aus concentrirter, kochender Lösung gefällten Kalksalzes der Nachweis geführt, dass auch ein Calciumsalz nach Böttinger's Angabe mit $^1/_2$ Molekül Wasser nicht besteht[1]).

Nach obigem ist die aus synthetischem α-γ-Lutidin gewonnene Pyridindicarbonsäure bezüglich der untersuchten Salze mit der Lutidin-

---

[1]) Anmerkung. Im Anschluss hieran sei eine kurze Bemerkung über die symmetrische Pyridintricarbonsäure gestattet, bei deren Untersuchung Herr Dr. Voigt ganz ähnliche Erfahrungen bezüglich der Angaben des Herrn Böttinger gemacht hat (Ann. 228, p. 29). Unter anderem wurde nachgewiesen, dass die reine Säure nie $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthält, wie es Herr Böttinger angiebt. In einer hierdurch veranlassten Notiz (Ann. 229, p. 248) bringt nun Herr Böttinger nachträglich einige auf diese Formel annähernd stimmende Analysen bei. Durch genaue Einsicht in die Arbeit des Herrn Voigt wird man sich davon überzeugen, dass, so lange keine Kriterien für die Reinheit der analysirten Säure beigebracht werden, aus diesen analytischen Daten nur auf Unreinheit der angewandten Säure geschlossen werden kann.

A. Hantzsch.

säure identisch. Identisch ist sie aber auch mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure, insofern nachgewiesen ist, dass die dem widersprechenden Angaben Böttinger's auf Irrthum beruhen. Bis auf wenige der Aufklärung noch bedürftige Punkte (Krystallform und Schmelzpunkt der Lutidinsäure), spricht demnach alles für die von Ladenburg und Roth zuerst ausgesprochene Ansicht, dass in Wirklichkeit nur zwei Pyridindicarbonsäuren existiren, welche ein Carboxyl in der γ-Stellung tragen, nämlich Cinchomeronsäure (β-γ) und Lutidinsäure (α-γ).

Lediglich um eventuelle Collisionen zu vermeiden, gebe ich hier die hauptsächlichsten Resultate der Untersuchung. Genauerer Bericht über die Einzelheiten nebst den analytischen Daten soll in einer ausführlichen Abhandlung Platz finden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

---

616. Ludwig Berend: Ueber Dimethylchinoline. III.

(Eingegangen am 2. December.)

Im letzten Hefte dieser Berichte Band XVIII, 2902 theilt Hr. Prof. Lothar Meyer mit, dass Hr. Alt aus p-Xylidinsulfat das 1,4-Dimethylchinolin dargestellt hat. Nur aus Interesse an der Sache glaube ich mittheilen zu sollen, dass ich denselben Körper erhalten und in meiner Habilitationsschrift, welche im Juni d. J. der philosophischen Facultät der Christian-Albrechts-Universität vorgelegen hat, beschrieben habe.

Die von mir dargestellte Base siedet bei 264.5—265.5°. Spec. Gewicht = 1.0752 auf Wasser von 4° C. bezogen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$
C	83.89	84.02 pCt.
H	7.44	7.10 »

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in röthlichgelben Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.96	26.90 pCt.

Das 1,4-Tetrahydrodimethylchinolin, $C_{11}H_{15}N$, welches durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhalten wird, siedet bei 271° und besitzt einen angenehmen Geruch.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}N$
C	82.39	81.99 pCt.
H	9.14	9.31 »

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N.HCl$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in durchsichtigen, sechsseitigen Täfelchen.

Kiel, den 30. November 1885. Universitätslaboratorium.

617. Oscar Jacobsen: Zur Geschichte der Orthoxylidine.

(Eingegangen am 3. December.)

Durch eine Arbeit, deren Resultate ich für diese Berichte zusammenstellte, hat kürzlich einer meiner Schüler, Hr. Töhl, das zweite (benachbarte) Orthoxylidin kennen gelehrt.[1]) Gleichzeitig ist dasselbe Orthoxylidin auf anderem Wege von Nölting u. Forel[2]) dargestellt worden.

Im letzten Heft dieser Berichte kommt nun Hr. E. Wroblewsky[3]) zu dem Schlusse, dass er dieses Xylidin und sein Acetylderivat schon viel früher beschrieben habe. Er vermisst in der Töhl'schen Arbeit, also vermuthlich auch in derjenigen von Nölting u. Forel, die Erwähnung seiner angeblichen Priorität und glaubt, dass Töhl diese wohl aus dem Grunde nicht beachtete, weil Wroblewsky seinem Derivat eine »nicht ganz richtige« Formel (nämlich von den beiden überhaupt möglichen Orthoxylidinformeln nicht die richtige, sondern die andere) gegeben habe.

Der wirkliche Grund ergiebt sich aus Folgendem.

Im Jahre 1879 erhielt Wroblewsky[4]) [5]) aus einem mit Salpetersäure gereinigten Rohxylol neben dem gewöhnlichen Metaxylidin ein flüssiges Xylidin, welches er für ein Derivat des Orthoxylols, und zwar für das Orthoxylidin 1, 2, 4 erklärte. Ein solches Orthoxylidin zu vermuthen, lag nicht ganz fern, da ich zwei Jahre früher das Orthoxylol im Theeröl nachgewiesen und eine jetzt auch fabrikmässig benutzte Methode zu seiner Trennung, d. h. zu seiner Darstellung angegeben hatte.[6])

Wroblewsky[5]) erkannte dies mit den Worten an: »Im Allgemeinen stimmen Jacobsen's Beobachtungen vollkommen mit den meinigen überein«, während in Wirklichkeit absolut keine Gelegenheit für meine Beobachtungen vorlag, mit denen von Wroblewsky im Allgemeinen oder im Besonderen übereinzustimmen oder nicht übereinzustimmen. Er stellte dann in der citirten Arbeit[5]) mehrfach den Beweis für die Constitution seines vermeintlichen Orthoxylidins in Aussicht (S. 92: »Weiter unten wird gezeigt werden, dass dasselbe aus Orthoxylol entstanden ist.« S. 98: »erwies sich als Derivat des Orthoxylols von der Structur 1, 2, 4, wie aus dem weiter unten

[1]) Diese Berichte XVIII, 2561.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2668.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2904.
[4]) Diese Berichte XII, 1226.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 207, 91.
[6]) Diese Berichte X, 1010.

folgenden ersichtlich«) — blieb aber weiter unten diesen Beweis schuldig.

Später habe ich das aus dem Orthoxylol bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure entstehende Nitroorthoxylol und das entsprechende Orthoxylidin kennen gelehrt, wobei ich selbstverständlich die früher von Wroblewsky gemachte Annahme erwähnen musste. Eine »Entgegnung« ist die darauf bezügliche, rein sachliche Mittheilung[1]) wohl nicht zu nennen, am allerwenigsten eine »heftige Entgegnung«[2]); es müsste denn in der kurzen, buchstäblichen Citirung von Wroblewky's eignen Worten eine Heftigkeit gesehen werden. Ebensowenig habe ich mich über einen »Tadel« meiner Trennungsmethode beschwert, sondern mich begnügt, Wroblewsky's Ausdruck »eine einfachere und schnellere Trennungsmethode des Orthoxylols« buchstäblich zu wiederholen.[1])

Von einer Concurrenz meiner Methode zur wirklichen Darstellung des Orthoxylols und des von Wroblewsky für ausführbar gehaltenen Verfahrens zur Abscheidung eines Orthoxylolderivats aus dem Theerxylol kann ja der Natur der Sache nach nicht die Rede sein. Selbstverständlich würde letzteres »bequemer« sein.

Nachdem nunmehr auch das zweite Orthoxylidin einerseits von Töhl, andererseits von Nölting u. Forel dargestellt worden ist, soll nach Wroblewsky die früher von ihm für das 1, 2, 4 Orthoxylidin ausgegebene Verbindung mit diesem 1, 2, 3 Orthoxylidin identisch sein.[2])

Wroblewsky stösst sich nicht daran, dass er früher gerade durch die Voraussetzung, dass sein Xylidin dem Typus 1, 2, 4 angehören müsste, seine Annahme stützte, dass es sich überhaupt vom Orthoxylol ableite. (Anm. 207, S. 101). Er glaubt, dass nun der »Widerspruch zwischen der Arbeit von Jacobsen« und der seinigen vollständig aufgeklärt sei.

Auch diese seine neue Annahme indess ist völlig unhaltbar.

Ich habe gezeigt, dass beim Nitriren des Orthoxylols mit rauchender Salpetersäure wesentlich nur ein einziges, bei 29° schmelzendes Nitroorthoxylol entsteht.[1]) Mein Product erstarrte freilich nicht direct bis zum letzten Tropfen, was ja bei einem so niedrig schmelzenden Körper, der durch geringe Spuren mit ihm mischbarer Flüssigkeiten am Erstarren gehindert wird, ganz selbstverständlich ist. Ich habe deshalb auch nicht etwa behauptet, dass durch Nitriren von Orthoxylol nur ein einziges Nitroorthoxylol erhalten werden könne, sondern wohlweislich gesagt: »Dieses Nitroorthoxylol 1, 2, 4 ist das einzige, welches beim Nitriren des Orthoxylols durch rauchende Salpetersäure

---

[1]) Diese Berichte XVII, 159.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2904.

in fassbarer Menge gebildet wird.«[1]) Die Arbeit von Nölting u. Forel[2]) hat dies bestätigt. Dass nebenher Spuren des zweiten Nitroorthoxylols entstehen, welches Nölting u. Forel durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure erhielten, dass also die auch von diesen Chemikern beobachtete kleine Menge flüssig bleibenden Oels aus dem flüssigen Nitroorthoxylol oder vielmehr aus einer Lösung des festen in dem flüssigen bestand, ist sehr wohl möglich.

Für Wroblewsky's Arbeit kommt dies gar nicht in Betracht.

Wroblewsky nitrirte nur mit rauchender Salpetersäure, was er nur deswegen hervorzuheben unterlässt, weil es bei seiner Arbeit selbstverständlich ist. Auf diesem Wege entsteht aber das zweite Nitroorthoxylol entweder überhaupt nicht oder nur in verschwindend geringer Menge.

Hätte Wroblewsky trotzdem fassbare Mengen davon erhalten, so wäre es selbst unter der Voraussetzung höchst flüchtigen Arbeitens absolut undenkbar, dass er das als wesentliches Product entstehende Nitroorthoxylol 1, 2, 4, beziehungsweise das entsprechende Orthoxylidin, übersehen haben könnte.

Schon aus diesem Grunde muss die Meinung Wroblewsky's, dass das Orthoxylidin 1, 2, 3 sich unbekannterweise schon einmal unter seinen Händen befunden habe, als ein Irrthum bezeichnet werden.

Auch eine Vergleichung der angegebenen Eigenschaften zeigt übrigens, dass trotz des zufällig übereinstimmenden Schmelzpunktes des Acetxylids die von Wroblewsky vermuthete Identität nicht vorliegt.

Am Schlusse seiner Ausführungen[3]) sagt Wroblewsky, dass die Angaben von Nölting und Forel »augenblicklich nicht ganz mit denjenigen von Jacobsen übereinstimmen.« Dieser Satz ist unverständlich. Wie jeder sich leicht überzeugen kann, besteht zwischen unseren Angaben auch nicht der leiseste Schein eines Widerspruches.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 159.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2668.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2904.

618. G. Behla: Ueber γ-γ-Chlor- und Bromanthracencarbonsäure und zur Einwirkung des Phosgens auf Phenanthren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. December.)

Wie Gräbe und Liebermann zeigten[1]), entsteht das Chlorid der einen von den drei Anthracencarbonsäuren, wenn der Kohlenwasserstoff mit überschüssigem, flüssigem Phosgen im Einschlussrohr anhaltend auf 180—200° erhitzt wird.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann unternahm ich, diese Anthracencarbonsäure behufs weiterer Versuche in etwas grösserer Menge darzustellen. Als ich hierbei versuchsweise auf 250—260° erhitzte, wurde eine Säure gewonnen, die statt 81 pCt. nur 72 pCt. Kohlenstoff enthielt. Es schien demnach eine Anthracendicarbonsäure gebildet zu sein, für die sich 72.03 pCt. Kohlenstoff berechnet.

Während des Sommers habe ich diese Beobachtung in meinem Laboratorium näher verfolgt. Bei den zahlreichen Versuchen wurden die Bedingungen bezüglich der Temperatur, der Zeit und des Mengenverhältnisses zwischen Phosgen und Anthracen mannigfach variirt. Ich bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Werden die Versuchsröhren 12 Stunden auf 180—200° erhitzt, so resultirt die von Gräbe und Liebermann beschriebene Säure, die bei 206° schmilzt. Wird indess die Temperatur auf 220°, 230° u. s. f. bis auf 270° gesteigert, und dann entsprechend nur 10, 8, 6, 5 und 4 Stunden erhitzt, so steigt der Schmelzpunkt des in Alkali löslichen Reactionsproductes auf 212°, 223° u. s. f. bis auf 255°. Durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol gelingt es, die so gewonnenen Producte zu zerlegen in die bekannte Säure und in eine andere, die erst bei 258—259° schmilzt. Diese Säure enthält Chlor. Die Analyse lieferte Zahlen, die der Formel

$$C_{14}H_8ClCO_2H$$

angehören.

Ber. für $C_{15}H_9O_2Cl$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	70.17	70.53	70.18	—	pCt.
H	3.50	3.96	3.92	—	»
Cl	13.84	—	—	13.88	»

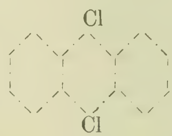
Aus Vorstehendem geht hervor, dass bei Anwendung einer höheren Temperatur als 200° das entstehende Säurechlorid in Folge von theilweiser Zersetzung des Phosgens chlorirt wird und zwar bis 240° nur zum Theil, bei 260—270° fast vollständig.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 121.

Ich habe die Chlorirung auch auf die Weise bewirkt, dass zuerst 8 Stunden auf 200⁰ und dann noch 2 Stunden auf 260⁰ erhitzt wurde. Die erhaltene Menge an Chlorcarbonsäure war in diesem Fall ungefähr dieselbe, wie die der Carbonsäure nach achtstündiger Einwirkung. Schliesslich habe ich die Carbonsäure selbst durch abermaliges Einschliessen mit Phosgen in die gechlorte Säure übergeführt. Bei 150⁰, 200⁰ wurde sie unverändert wieder erhalten, bei 240—250⁰ entstand zum Theil Chlorcarbonsäure, zum Theil Dichloranthracen.

Die Ausbeute an Rohsäure beträgt nach sechsstündiger Einwirkung bei 240—250⁰ gegen 30 pCt. des Anthracens; bei längerem Erhitzen sinkt sie und reducirt sich in doppelter Zeit bis auf wenige Centigramm. Das Säurechlorid scheint dann unter den gegebenen Bedingungen in Dichloranthracen überzugehen. Solche zu lange erhitzte Röhren wurden öfter beim Oeffnen mit starkem Knall zertrümmert.

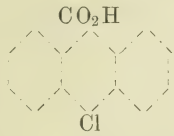
Bei über 200⁰ gesteigerter Temperatur wird ferner ebenfalls ein Theil des Anthracens chlorirt. Das in Alkali unlösliche Reactionsproduct enthält Dichloranthracen um so reichlicher, je höher und länger erhitzt wird. Ich isolirte dasselbe, indem ich die schwarze Reactionsmasse nach dem Auskochen mit Sodalösung der Sublimation unterwarf. Der erste Theil des Sublimats enthielt Anthracen und wurde beseitigt, der andere wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Product war identisch mit dem bekannten Chlorderivat von der Constitution



Mit Kupferoxyd erhitzt erzeugte es eine grüne Flamme, es löste sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und krystallisirte in gelben Nadeln. Die Lösungen fluorescirten mit blauer Farbe. In Folge eines geringen Gehalts an Anthracen lag der Schmelzpunkt wenige Grade niedriger, nämlich statt bei 209⁰ bei 206⁰, Chromsäure verwandelte es in Anthrachinon.

Auch die Chlorcarbonsäure enthält das Chlor an einem der mittleren Kohlenstoffatome. Beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessig geht sie glatt in Anthrachinon über. Das erhaltene Anthrachinon war völlig chlorfrei, es gab weder mit Kupferoxyd erhitzt eine grüne Flamme, noch wurde Chlorsilber erhalten, als 0.15 g desselben mit Silbernitrat und Salpetersäure 5 Stunden auf 250⁰ erhitzt worden war. Im geschlossenen Rohr über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure ferner in Kohlensäure und in Monochloranthracen, das sich beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff durch die langen, flachen, gelben Nadeln zu erkennen gab.

Da nun bei obigem Process unter gleichen Bedingungen und bei gleicher Lage der betreffenden Wasserstoffatome das aus dem Phosgen nascirende Chlor beim Anthracen beide Atome, beim Säurechlorid aber nur eins snbstituirt, so muss im letzten Fall das zweite Wasserstoffatom bereits durch die Gruppe COCl ausgetauscht sein. Es ergiebt sich somit für diese Anthracenchlorcarbonsäure folgende Constitutionsformel



Hierdurch wird also die für die Carbonsäure auf Grund der Oxydation zu Anthrachinon aufgestellte Constitutionsformel bestätigt.

Ich habe dieselbe Chlorcarbonsäure auch erhalten, als in eine Lösung der Carbonsäure in Chloroform ein Molekül Chlor eingeleitet wurde.

Auf gleichem Wege wurde eine Anthracenbromcarbonsäure gewonnen. Die Carbonsäure lässt sich sowohl in Eisessig als auch in Schwefelkohlenstoff bromiren. Im ersteren Fall krystallisirt die gebromte Säure beim Erkalten in Nadeln heraus. Die Bromirung in Schwefelkohlenstoff verläuft langsamer.

Ueber die Eigenschaften beider Säuren und ihrer Derivate werde ich weitere Mittheilung machen und bitte diesbezügliche Versuche als reservirt zu betrachten.

Versuche über das Verhalten des Phosgens gegen Phenanthren haben folgendes ergeben:

Bei 200° erfolgt noch keine Einwirkung. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 250° und auf 280° gab 1.5 g Kohlenwasserstoff nur etwa 2 Centigramm einer in Soda löslichen, grünlichgelben Substanz. Dieselbe löste sich in Benzol und krystallisirte daraus in Nadeln. Der in Alkali unlösliche Theil der Reactionsmasse bildete einen dickflüssigen Theer.

Luckau, N./L.

619. A. Gallinek und V. v. Richter: Ueber die Sulfurirung der Phenylhydrazine.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Die vor Kurzem in diesen Berichten (p. 2193) erschienene Abhandlung von H. Limpricht »über Hydrazinverbindungen« veranlasst uns schon jetzt, über folgende, noch nicht völlig abgeschlossene Untersuchungen zu berichten, die zu analogen Resultaten führen. H. Limpricht hat verschiedene Hydrazinbenzolsulfosäuren nach dem schon von Strecker und E. Fischer eingeschlagenen Verfahren dargestellt, indem er Diazoverbindungen von Sulfosäuren reducirte. Wir sind zu theilweise denselben Körpern, aber auf einem anderen Wege, gelangt, indem es uns gelungen ist, die Sulfosäuren durch directe Sulfurirung der Phenylhydrazine zu gewinnen. Bekanntlich ist es bei den leicht oxydirbaren Phenylhydrazinen (die passender als Hydrazinbenzole zu bezeichnen wären) nicht möglich, in ähnlicher Weise wie bei den Anilinen, die entsprechenden Halogen- oder Nitrosubstitutionsproducte darzustellen. Dagegen findet, wie wir gefunden, ihre Sulfurirung durch gewöhnliche Schwefelsäure sehr leicht statt, — eine Reaction, die eigenthümlicher Weise bisher nicht beobachtet worden ist. In seiner grundlegenden Abhandlung »über die Hydrazinverbindungen« macht E. Fischer nur die beiläufige Angabe, dass das schwefelsaure Phenylhydrazin »beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure erst bei hoher Temperatur unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt wird« (Ann. Chem. Pharm. Bd. 190, p. 85). Es ist diese Angabe dahin zu ergänzen, dass hierbei zunächst Sulfosäuren der Hydrazinbenzole gebildet werden.

Die Darstellung der Sulfosäuren der Hydrazinbenzole geschieht am zweckmässigsten in folgender Weise. Man trägt je 20—30 g der freien Hydrazinbase allmählich in kleinen Portionen in gewöhnliche englische Schwefelsäure ein, indem man jede stärkere Erhitzung vermeidet und das sich eventuell in festen Massen abscheidende Sulfat zerreibt. Auf 1 Theil der freien Basis nimmt man zweckmässig 5—6 Theile Schwefelsäure. Nach der Lösung erwärmt man die Masse im Wasserbade auf 100° während 1/4 Stunde. Die Sulfurirung des Hydrazins ist dann meist eine vollständige, während beim Anilin dieselbe bekanntlich erst bei weit höherer Temperatur erfolgt. Bei längerem oder stärkerem Erhitzen findet unter Entwickelung von schwefliger Säure allmählige Zersetzung statt. Das meist dunkel gefärbte, zähflüssige Reactionsproduct wird dann nach dem Erkalten in kaltes Wasser (ungefähr das gleiche Gewicht) gegossen, wobei sich

die fast immer schwer lösliche Sulfosäure des Hydrazinbenzols meist sofort in Flocken oder als krystallinisches Pulver ausscheidet. Zur Reinigung löst man die so gewonnene Sulfosäure in kalter Sodalösung, filtrirt von einer geringen, flockigen Abscheidung und fällt aus der Lösung die Sulfosäure wieder mit Schwefelsäure.

Anstatt der freien Hydrazinbasen kann man zur Darstellung der Sulfosäuren auch ihre salzsauren Salze anwenden, indem man letztere in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt. Nur gestaltet sich die Operation zu einer etwas lästigen, da beim Eintragen des Salzes in Schwefelsäure Salzsäuregas in Strömen entweicht.

Noch einfacher und directer gewinnt man die Sulfosäuren, indem man die bei der Darstellung der Hydrazine nach der Methode von E. Fischer (durch Reduction der Diazokörper mit Natriumsulfit und Zinkstaub) als Zwischenproducte entstehenden hydrazinsulfonsauren Natriumsalze anwendet. Diese Salze, wie $C_6H_5 . N_2H_2 . SO_3Na$, sind meist ziemlich schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten und Stehenlassen der mässig verdünnten Lösungen krystallinisch ab. Man trägt dieselben in 6—7 Theile Schwefelsäure ein und verfährt weiter in gleicher Weise wie mit den freien Hydrazinen oder den Salzsäuresalzen. Die Reaction verläuft hier offenbar in der Weise, dass zunächst die an Stickstoff gebundene Sulfogruppe abgespalten und das Sulfat des Hydrazins gebildet wird: $2C_6H_5 . N_2H_2 . SO_3Na + SO_4H_2 + 2H_2O = (C_6H_5 . N_2H_3)_2 . SO_4H_2 + 2SO_4NaH$, welches weiter durch Sulfurirung die Hydrazinbenzolsulfonsäure giebt.

Interessanter jedoch als die Bildung von Sulfosäuren ist das verschiedene Verhalten der ortsisomeren Hydrazinbenzole gegen Schwefelsäure. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheint es, dass nur diejenigen Hydrazine durch Sulfurirung Sulfosäuren zu bilden vermögen, in denen die der Hydrazingruppe entsprechende Parastellung unbesetzt ist. So entsteht aus Hydrazinbenzol und aus *o*-Hydrazintoluol, $C_6H_4(N_2H_3) . CH_3$ (1, 2), sehr leicht die entsprechende Sulfosäure, während das *p*-Hydrazintoluol, $C_6H_4(N_2H_3) . CH_3$ (1, 4), keine Sulfosäure bildet, sondern in einen basischen Körper umgewandelt wird (s. unten). Weitere in dieser Richtung anzustellende Versuche werden ergeben, ob hierbei eine allgemeine Gesetzmässigkeit stattfindet.

Bisher sind von uns folgende Sulfosäuren näher untersucht worden.

Parahydrazinbenzolsulfosäure, $C_6H_4(N_2H_3) . SO_3H$.

Dieselbe wurde aus dem freien Hydrazinbenzol, seinem Chlorwasserstoffsalz und aus dem phenylhydrazinsulfonsauren Natronsalz, $C_6H_5 . N_2H_2 . SO_3Na$, in der angegebenen Weise dargestellt und erwies sich identisch mit der von Strecker und Römer durch Reduction der Diazo-

benzolsulfosäure erhaltenen Säure. Die Sulfogruppe ist daher in die Parastellung zur Hydrazingruppe getreten. Die freie Sulfosäure krystallisirt in flachen, glänzenden Nadeln und enthält, abweichend von der Angabe von Strecker, 1/2 Molekül Wasser, das sie erst bei 110° verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H + 1/2 H_2O$
Wasser	4.64 und 4.67	4.57 pCt.
Schwefel	16.3 » 16.18	16.24 »

Das Baryumsalz, $(C_6H_4(N_2H_3).SO_3)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in 1/2 cm langen, vierseitigen Prismen, ist leicht löslich, reagirt schwach alkalisch und verliert das Krystallwasser theilweise über Schwefelsäure und völlig bei 110—115°. Gefunden 15.2 und 14.96 pCt. Wasser; berechnet 14.97 pCt. Der Baryumgehalt des lufttrockenen Salzes betrug 23.1 pCt.; berechnet 22.8 pCt. Baryum.

Das Bleisalz, $(C_6H_4(N_2H_3).SO_3)_2Pb + 2H_2O$, aus der Säure mittelst Bleicarbonat dargestellt, krystallisirt in feinen, irisirenden Blättchen oder in kleinen, rhombischen Tafeln. Gefunden 5.97 pCt. Wasser, berechnet 5.84 pCt.

Ausser diesen schon bekannten Salzen wurden zur weiteren Charakterisirung noch folgende dargestellt:

Das Natriumsalz, $C_6H_4(N_2H_3).SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in grossen, dicken Tafeln von triklinem Habitus. Es ist sehr leicht löslich, reagirt alkalisch und verliert das Krystallwasser fast völlig im Exsiccator. Gefunden bei 110° 11.31 pCt. Wasser, berechnet 11.39 pCt. Durch Eindampfen mit Schwefelsäure wurde der Natriumgehalt im entwässerten Salze zu 10.77 pCt. gefunden, berechnet 10.95 pCt. Natrium.

Das Zinksalz, $(C_6H_4(N_2H_3).SO_3)_2Zn + 4H_2O$, wurde aus dem Baryumsalz mittelst Zinksulfat und aus der freien Säure mit Zinkcarbonat dargestellt. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, mikroskopischen Tafeln und verliert das Krystallwasser völlig erst bei 125°. Gefunden 14,0° Wasser, berechnet 14.1 pCt. Der Zinkgehalt des wasserfreien Salzes betrug 14.86 pCt., berechnet 14.8 pCt.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_4(N_2H_3).SO_3.NH_4$, aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit Ammoniumsulfat dargestellt, ist wasserfrei und krystallisirt in flachen Nadeln oder dünnen Tafeln. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung wird es dissociirt. Im lufttrocknen Salz wurde 8.1 pCt. Ammoniak gefunden, berechnet 8.3 pCt.

Beim Versetzen einer warmen Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetat scheidet sich nach einiger Zeit ein Bleisalz aus, das in feinen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Dasselbe

ist wasserfrei, von dem mittelst Bleicarbonat erhaltenen Bleisalz (s. oben) ganz verschieden und stellt wahrscheinlich, analog dem aus der *o*-Hydrazintoluolsulfosäure entstehenden Salz (s. unten), ein basisches Bleisalz dar.

Orthohydrazintoluolsulfosäure, $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{2}{(N_2H_3)}\overset{(5?)}{SO_3H}$.

Das Orthohydrazintoluol oder Orthotolylhydrazin, $C_6H_4(CH_3).N_2H_3$, wurde aus reinem Orthotoluidin nach der Methode von E. Fischer, wie auch nach derjenigen von V. Meyer und Lecco (diese Berichte XVI, 2976) dargestellt. Beide Verfahren erwiesen sich in diesem Falle als gleichwerthig. Bei dem letzteren entsteht zunächst ein in schönen Prismen krystallisirendes Zinnchloriddoppelsalz des Hydrazins, während bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf die Diazoverbindung das Natriumsalz der Orthotolylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3).N_2H_2.SO_3Na$, gebildet wird, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in perlmutterglänzenden Blättchen oder Schuppen abscheidet. Das freie Orthohydrazintoluol schmolz bei 59°, während M. Bösler den Schmelzpunkt bei 56° fand (Ann. Chem. Pharm. 212, 338). Ferner sind die Angaben desselben über die Base und ihr Salzsäuresalz dahin umzustellen, dass nicht die freie Base, sondern das Salz in farblosen, schiefen, vierseitigen Tafeln krystallisirt, die Base aber in weissen, stark glänzenden, flachen Nadeln.

Zur Darstellung der Sulfosäure wird das freie Orthotolylhydrazin oder sein Salzsäuresalz, oder einfacher das als Zwischenproduct entstehende Natriumsalz als Orthotolylhydrazinsulfonsäure (s. oben) in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich die Sulfosäure als Krystallpulver ab. Zur Reinigung wurde sie in kalter Sodalösung gelöst, von einer flockigen Abscheidung filtrirt und wieder mit Schwefelsäure ausgefällt. Durch Kochen dieser Säure mit Baryumcarbonat wurde ein charakteristisches, in filzigen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz gewonnen, während in der Mutterlauge ein anderes Baryumsalz, wahrscheinlich einer isomeren Sulfosäure, hinterbleibt, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Die aus dem reinen Baryumsalz abgeschiedene freie Orthohydrazintoluolsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)\overset{2}{(N_2H_3)}.\overset{(5?)}{SO_3H}$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten, dünnen Nadeln. Die lufttrockene Säure ergab, bei 110° getrocknet, einen Wassergehalt, der $^1/_3$ Molekül Wasser entsprach (gefunden 2.73 und 3.05 pCt. Wasser, berechnet 2.9 pCt.). Der Schwefelgehalt des lufttrocknen Salzes wurde zu 15.60 pCt. ge-

funden; berechnet 15.84 pCt. Mit Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Ferrisalzen zeigt die Säure die gleichen Reductionsreactionen, wie die Hydrazinbenzolsulfosäure.

Das Baryumsalz, $[C_6H_4(CH_3)(N_2H_3)SO_3]_2Ba + 4H_2O$, durch Kochen der rohen Säure mit Baryumcarbonat erhalten (s. oben), scheidet sich aus der heiss filtrirten, concentrirten Lösung beim Erkalten und Stehen in feinen, filzigen, seideglänzenden Nadeln aus, die das ganze Gefäss erfüllen und abgesaugt eine glanzlose, filzartig verwobene Masse bilden. Das Salz reagirt alkalisch und löst sich in 10 Theilen heissem Wasser. Der Baryumgehalt wurde zu 22.4 pCt. gefunden, genau entsprechend dem berechneten von 22.4 pCt. Eine directe Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da das Salz beim Erhitzen auf 100^0 zugleich eine Zersetzung erleidet, so dass ein constantes Gewicht nicht erreichbar ist.

Das Bleisalz, $[C_6H_3(CH_3)(N_2H_3).SO_3]_2Pb + 6H_2O$, wurde aus der reinen Sulfosäure (aus dem Baryumsalz) durch Kochen mit Bleicarbonat dargestellt und kann auch direct aus der rohen Sulfosäure gewonnen werden. Es krystallisirt in 2—3 mm grossen, glasglänzenden, rhombischen Tafeln, deren schärfere Kante gewöhnlich durch das Makropinacoïd abgestumpft ist, so dass die Krystalle dem hexagonalen Typus sich nähern. Das Salz ist schwer löslich und verwittert rasch über Schwefelsäure. Der Wassergehalt des lufttrocknen Salzes wurde bei 100^0 zu 15.26 pCt. gefunden; berechnet 15.08 pCt. Der Bleigehalt des wasserfreien Salzes betrug 28.9 pCt.; berechnet 28.95 pCt.

Das basische Bleisalz, $3[C_6H_3(CH_3)(N_2H_3).SO_3]_2Pb + 2Pb(OH)_2$, scheidet sich aus der mit Bleiacetat versetzten Lösung des Baryumsalzes in büschelförmig gruppirten Nadeln ab. Es ist in Wasser schwer löslich und enthält kein Krystallwasser. Der Bleigehalt wurde zu 44.5 pCt. gefunden; berechnet nach obiger Formel 44.7 pCt.

Das Natriumsalz, $C_6H_3(CH_3)(N_2H_3).SO_3Na + 3^1/_2 H_2O$, aus dem Baryumsalz mittelst Natriumcarbonat gewonnen, krystallisirt in perlmutterglänzenden, biegsamen Blättchen. Es ist leicht löslich und reagirt alkalisch. Ueber Schwefelsäure verliert es rasch bis 20 pCt. Wasser; berechnet 21.9 pCt. Der Natriumgehalt des lufttrockenen Salzes betrug 8.09 pCt.; berechnet 8.01 pCt.

Das Zinksalz, $[C_6H_3(CH_3)(N_2H_3).SO_3]_2Zn + 3H_2O$, aus dem Baryumsalz mittelst Zinksulfat dargestellt, bildet kleine, weisse Wärzchen, die aus sehr feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen, und ist in Wasser schwer löslich. Der Zinkgehalt des lufttrockenen Salzes betrug 12.42 pCt.; berechnet 12.48 pCt.

Ferner wurde noch das Cadmium-, Calcium- und Ammoniumsalz dargestellt. Ersteres scheidet sich beim Versetzen der Lösung

des Baryumsalzes mit Cadmiumchlorid nach einiger Zeit in kleinen Prismen aus. Das Calciumsalz, aus der Sulfosäure mittelst Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt in dünnen Blättchen; das Ammoniumsalz bildet beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure grosse, sechsseitige Tafeln.

Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Tolylhydrazin.

Wie schon erwähnt, entsteht aus dem *p*-Tolylhydrazin beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Sulfosäure. Beim Eintragen des Reactionsproductes in Wasser findet keine Ausscheidung statt. Dagegen wird aus dieser Lösung durch Natronlauge in grosser Menge ein eigenthümlicher, basischer Körper in gelben, voluminösen Flocken von klebriger Beschaffenheit gefällt. Bewirkt man die Fällung aus der auf etwa 70^0 erwärmten Lösung, so ballt sich der Körper zusammen und scheidet sich krümelig oder pulverförmig ab. Der Körper löst sich leicht in Säuren, auch in verdünnter Essigsäure und wird durch Alkalien unverändert wieder ausgeschieden. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln erwies er sich fast völlig unlöslich. Versuche zur Darstellung von besser charakterisirten Derivaten, mit Essigsäureanhydrid, Alkyljodiden u. s. w., ergaben keine fassbaren Verbindungen. Wir haben daher andere Hydrazinbenzole, mit zur Hydrazingruppe besetzten Parastellung, in Angriff genommen, um einerseits zu constatiren, ob dieselben ebenfalls nicht befähigt sind, Sulfosäuren zu bilden, und um aus ihnen ein fassbares Condensationsproduct zu gewinnen.

Eliminirung der Hydrazingruppe.

Nach einer Angabe von Haller (diese Berichte XVIII 90) wird, wie zuerst von A. Baeyer gefunden, die Hydrazingruppe aus den Hydrazinen durch Kochen mit Kupfersulfatlösung eliminirt, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Wir beabsichtigen mittels dieser Reaction die Structur der Orthohydrazintoluolsulfosäure (s. o.), d. h. die Stellung der Sulfogruppe in derselben aufzuklären. Zunächst haben wir gefunden, dass diese Reaction vorzüglich zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes in den Hydrazinbenzolsulfosäuren aus dem Volum des entwickelten Stickstoffgases geeignet ist. So wurde in der Hydrazinbenzolsulfosäure, $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H + {}^1/_2H_2O$, der Stickstoffgehalt zu 14.0 pCt. gefunden; berechnet 14.21 pCt. Ferner ergab die Orthohydrazintoluolsulfosäure 13.23 und 13.02 pCt. Stickstoff, während die Formel $C_6H_3(CH_3).SO_3H + {}^1/_3H_2O$ 13.3 pCt. verlangt. Beim Erhitzen der Baryumsalze dieser Sulfosäuren mit Kupfersulfat wurde dagegen der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass die Baryumsalze schwach alkalisch

reagiren und dass bei der Oxydation von Phenylhydrazin in alkalischer Lösung (mittels der Fehling'schen Lösung) in geringer Menge Anilin gebildet wird: $2C_6H_5 . NH . NH_2 + O = 2C_6H_5 . NH_2 + H_2O + N_2$ (E. Fischer, Ann. chem. Pharm. 190, 102). Es ist daher die Stickstoffbestimmung in den Salzen bei Gegenwart von freier Säure auszuführen.

---

620. E. Courant und V. v. Richter: Zur Darstellung der Alkyldisulfide.

(Eingegangen am 3. December.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche, welche zu einer neuen Darstellungsweise der Alkyldisulfide führten, wurden ursprünglich in der Absicht unternommen, zu der noch nicht bekannten Dithioschwefelsäure zu gelangen. Die Auffassung der unterschwefligen Säure als Thioschwefelsäure, $SO_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{OH}$, lässt die Existenz einer Dithioschwefelsäure, $SO_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{SH}$, resp. ihrer Salze oder Ester möglich erscheinen. Ein Weg zu deren Darstellung bot sich in der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Sulfide dar, obgleich die Aussichten hierbei nur geringe waren, da das Sulfurylchlorid bei seinen meisten Reactionen in Chlor und schweflige Säure zerfällt. Immerhin war es angezeigt, Versuche in dieser Richtung anzustellen, zumal da aus Sulfurylchlorid mit Alkoholen, nach Behrend, Chlorsulfonsäureester und Schwefelsäureester gebildet werden. Es war daher möglich, dass z. B. mit Mercaptanen Ester der Dithioschwefelsäure entstehen würden:

$$SO_2Cl_2 + 2\,HS . C_2H_5 = SO_2\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{S . C_2H_5}{S . C_2H_5} + 2\,HCl.$$

Zunächst sei hier angeführt, dass von den verschiedenen Darstellungsweisen des Sulfurylchlorides das Verfahren von H. Schulze (Journ. f. pract. Chem. Bd. 24, pag. 168), bestehend im Zusammenleiten von Chlor und Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Kampher, als besonders geeignet befunden wurde. Man gewinnt so leicht und schnell grössere Mengen von Sulfurylchlorid. Ferner ist hervorzuheben, dass das Sulfurylchlorid durchaus nicht so leicht mit Wasser reagirt, wie wohl meistens angenommen wird. Diese Einwirkung findet bei

gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam statt, so dass Reactionen mit Sulfurylchlorid ebenso wohl in wässrigen Lösungen, als bei Abwesenheit von Wasser ausgeführt werden können.

Wir versuchten zunächst die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefelnatrium in wässriger Lösung, indem wir ersteres aus einem Scheidetrichter tropfenweise zu der Schwefelnatriumlösung fügten. Auf 2 Moleküle Schwefelnatrium wurde 1 Molekül Sulfurylchlorid angewandt, gemäss der Gleichung $SO_2Cl_2 + 2Na_2S = SO_2(SNa)_2 + 2NaCl$. Die Reaction erfolgt sehr heftig; jeder Tropfen setzt sich rasch um und löst sich auf. Hierbei findet Schwefelabscheidung statt und tritt Schwefelwasserstoff auf, der später gasförmig entweicht. Die gleichen Erscheinungen werden bis zu Ende der Reaction wahrgenommen, d. h. bis die ganze Menge des Sulfurylchlorids verbraucht ist; die Lösung wird alsdann sauer. Der in grosser Menge ausgeschiedene Schwefel wurde dann abfiltrirt, die Lösung eingedampft und krystallisirt. Es resultirten Krystalle von unterschwefligsaurem Natron und von Chlornatrium; in der Mutterlauge wurde noch schwefligsaures Natron nachgewiesen und in Krystallen abgeschieden. Die Reaction zwischen Schwefelnatrium und Sulfurylchlorid verläuft demnach wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

$$SO_2Cl_2 + 2\,Na_2S + H_2O = SO_3Na_2 + 2\,NaCl + H_2S + S$$

und $$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2.$$

Aussichtsvoller erschien die Reaction mit Mercaptan oder Natriummercaptid. Das Mercaptan (2 Mol.) wurde in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und das Sulfurylchlorid tropfenweise zu der Lösung hinzugefügt. Schon die ersten Tropfen bewirken eine sehr heftige Reaction. Das Sulfurylchlorid löst sich sogleich auf und an seiner Stelle erscheint eine leichte, ölige Flüssigkeit, die auf der Lösung schwimmt. Zugleich entwickelt sich augenscheinlich ein Gas, das anfangs von der wässrigen Lösung absorbirt wird. Bei weiterem Zusatz von Sulfurylchlorid nimmt das aufschwimmende Oel beständig zu, und das entstehende Gas entweicht als solches und wurde als reines Schwefeldioxyd erwiesen. Nach Beendigung der Reaction wurde das in beträchtlicher Menge aufschwimmende ölige Product abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt. Es siedete sogleich ganz constant bei 151^0 und stellte eine wasserhelle, bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, von knoblauchartigem Geruch. Diese Eigenschaften, wie auch die Elementaranalyse, erwiesen den Körper als Aethyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung

$$SO_2Cl_2 + 2\,C_2H_5\,.\,SNa = (C_2H_5)_2S_2 + 2\,NaCl + SO_2.$$

Die Ausbeute wurde mehrere Male fast genau der theoretischen entsprechend gefunden.

In ganz analoger Weise wie auf Natriummercaptid findet die Einwirkung von Sulfurylchlorid auch auf freies Mercaptan in wässriger Lösung statt. Auch hierbei ist die Einwirkung eine sehr heftige, und es wird Aethyldisulfid in nahezu theoretischer Menge, neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff gebildet:

$$SO_2Cl_2 + 2\,C_2H_5\,.\,SH = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2\,HCl.$$

Wenn mithin das ursprüngliche Ziel dieser Versuche, die Darstellung der Dithioschwefelsäure, nicht erreicht wurde, so haben dieselben zu einem Verfahren zur Darstellung der Alkyldisulfide geführt, das einfacher und ergiebiger ist, als die bekannten.

---

621. W. Will und H. Leymann: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

(Eingegangen am 3. December.)
(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 9. November.)

Bei allen seither zur Aufklärung der Natur des Cochenillefarbstoffs unternommenen Untersuchungen hat sich stets ein Uebelstand bemerkbar gemacht. Trotz zahlreicher Bemühungen ist es noch nicht gelungen, aus diesem technisch, wie historisch so interessanten Körper krystallisirte oder auch nur mit Sicherheit rein darstellbare Derivate zu gewinnen, von welchen sich annehmen liess, dass sie noch in näherer Beziehung zur Muttersubstanz stünden. Auch ist man über die empirische Zusammensetzung des reinen Farbstoffs noch nicht völlig im Klaren. Die verschiedenen Analysen der Carminsäure von Schaller[1]), Warren de la Rue[2]), Schützenberger[3]), Hlasiwetz und Grabowski[4]) stimmen nicht untereinander, und auch die Angaben von Hlasiwetz und Grabowski, wonach die Carminsäure ein Glukosid ist, welches in Zucker und Carminroth gespalten werden kann, und wonach diesem letzteren Spaltungsproduct die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_7$ zukommt, bedürfen wohl noch einer sicheren Bestätigung. Dazu ist es nöthig, entweder den Farbstoff selbst in einem Zustand zu isoliren, der unzweifelhafte Garantien für die

---

[1]) Ztschr. f. Chem. 1865, 140. Jahresber. f. Chem. 1864, 460.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 64, 1.
[3]) Jahresb. f. Chem. 1858, 462.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

Reinheit giebt, oder wohlcharakterisirte, etwa krystallisirte Derivate herzustellen und den Zusammenhang derselben mit dem Farbstoff nachzuweisen.

Von diesem letzten Gesichtspunkt ist die wichtigste der bis jetzt aus dem Cochenillefarbstoff isolirten Verbindungen die Nitrococcussäure, welche Warren de la Rue[1]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Carminsäure dargestellt hat, und deren Constitution in erster Linie durch die Arbeiten von Liebermann und van Dorp[2]) und dann durch die Synthese von v. Kostanecki und Niementowski[3]) festgestellt ist. Sie ist identisch mit der sog. symmetrischen Trinitrocresotinsäure. Wenn auch durch die Kenntniss der Natur dieser Verbindung einige Aufklärung über einen Theil des Cochenillemoleküls gegeben ist, so hat hier doch eine erfahrungsmässig so tief eingreifende Reaction gewirkt, dass eine weitgehende Zersetzung stattgefunden haben muss. Auch die übrigen, nur in geringer Zahl bekannten, krystallisirten Derivate der Cochenille, wie das Coccinin oder das Ruficoccin und Ruficarmin[4]) sind durch Processe, wie die Kalischmelze, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser auf sehr hohe Temperaturen dargestellt, und ihr Verhalten zeigt, dass die dabei eingetretene Veränderung des Farbstoffes eine sehr weitgehende ist. Sie sind nach den Untersuchungen von Liebermann als Anthracenderivate anzusehen, d. h. als eine Klasse von Farbstoffen, welche ein ganz anderes Verhalten als die Cochenille zeigt.

Unter diesen Umständen scheint es von Interesse, ein Verfahren zu besitzen, welches gestattet, aus dem Cochenillefarbstoff leicht und in guter Ausbeute Derivate herzustellen, welche noch in näherer Beziehung als die genannten Substanzen zu dem Ausgangsproduct stehen. Ein solches Verfahren glauben wir in der Einwirkung des Broms auf die Lösung des Farbstoffes gefunden zu haben.

Zu unseren Untersuchungen bedienten wir uns des sogenannten Carminroths, d. h. derjenigen Substanz, welche man nach Vorschrift von Hlasiwetz und Grabowski aus der Carminsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure behufs Zersetzung des Glukosids gewinnt. Zur Reinigung wird der Farbstoff als Bleisalz gefällt, der vollständig ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat nach Abscheidung des noch gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff bei 35—40^0 verdunstet.

---

[1]) l. c.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

[3]) Diese Berichte XVIII, 250.

[4]) Liebermann und van Dorp, l. c

Aus 5 kg Silbercochenille erhielten wir etwa 400—500 g des Carminroths, eine Ausbeute, welche mit den von Liebermann[1]) gemachten Angaben gut im Einklang steht. Die so dargestellte Substanz war schon in der Kälte bis auf einen geringen Rückstand in Wasser löslich.

Die tiefrothe, wässrige Lösung dieser Substanz zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten gegenüber einer Bromlösung. Sie wird auf Zusatz der letzteren sofort entfärbt, indem ein schmutzig gelber Niederschlag entsteht, während gleichzeitig eine lebhafte Kohlensäureentwicklung beobachtet wird. Vollzieht man nun die Bromirung in essigsaurer Lösung, so gelingt es unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, aus diesem Niederschlag zwei verschiedene Körper zu isoliren. Wir verfuhren so, dass wir 100 g Carminroth in 1000 g wässriger Essigsäure (50 procentig) lösten und mit einem Ueberschuss von Brom bis zur Verjagung der Bromdämpfe kochten. Während des Abkühlens schieden sich gelb gefärbte Krystalle eines Bromkörpers ab (etwa 10 pCt. des angewandten Carminroths). Aus dem Filtrat konnte dann ein zweites Product durch Zusatz von Wasser in hellgelben Flocken (etwa 20 pCt.) ausgefällt werden.

α-Bromcarmin.

Zunächst wurde die krystallisirte Substanz näher untersucht. Das Rohproduct wurde mit wenig Alkohol ausgekocht und dann aus grösseren Mengen Alkohol oder Eisessig unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln, welche bei 247—248° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Er löst sich leicht in wässrigen Aetzalkalien, aber nicht oder nur sehr langsam in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Alkali. Die Analysen ergaben Zahlen, aus welchen sich als einfachste empirische Zusammensetzung der in Frage stehenden Substanz die Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$ herleiten lässt.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	24.40	24.73	24.80
H	0.81	1.19	1.04
Br	65.04	64.79	64.94
O	9.75	—	—
	100.00		

Es war nicht möglich, das aus der Analyse gefolgerte Resultat durch das Studium einiger gut charakterisirten Salze zu controliren,

[1]) Diese Berichte XVIII, 1969.

da sich zeigte, dass die Substanz beim Versuche Salze zu bilden sehr leicht zersetzt wird. Dagegen gelang es ohne Mühe, durch Bromabspaltung zu einem ihr nahe verwandten, schön krystallisirten Körper zu kommen. Kocht man nämlich die Lösung des α-Bromcarmins in starker Kalilauge einige Minuten lang, so färbt sie sich roth, möglicherweise in Folge einer geringen Verunreinigung und scheidet alsdann auf Zusatz von Salzsäure einen krystallisirten Körper ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Auf diese Weise erhält man farblose Krystalle, welche bei 207—208° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analysen des bei 100° getrockneten Materials stimmen auf eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_6Br_2O_5$.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	32.78	32.67	32.47
H	1.64	1.82	1.86
Br	43.71	43.64	43.85
O	21.86	—	—
	100.00		

Die lufttrockene Substanz hält noch 1 Molekül Wasser zurück, das bei 100° weggeht.

Theorie	Versuch
4.69	4.86

Darnach scheint der neue Körper, den wir vorläufig als α-Oxybromcarmin bezeichnen wollen, aus dem vorerwähnten durch Austausch zweier Bromatome gegen 2 Atome Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff entstanden zu sein.

Auf mancherlei Art lassen sich aus der hier vorliegenden Substanz wohl definirte Derivate darstellen. Zunächst lässt sie sich ohne Schwierigkeit methyliren. Leitet man in die Auflösung der Säure in wenig Methylalkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so scheidet sich schon beim Erkalten, vollständiger auf Wasserzusatz ein krystallisirter Körper ab, der schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich ist und durch einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel vollständig rein erhalten wird. Er schmilzt bei 192° und ist wie die Analyse zeigt ein Monomethylproduct der Säure.

	Theorie für $C_{11}H_8Br_2O_5$	Versuch
C	34.74	34.64
H	2.11	2.16
Br	42.10	41.85
O	21.05	—
	100.00	

Dasselbe ist nicht mehr in Natriumbicarbonat löslich, eine Eigenschaft, welche zur Reinigung des Rohproducts von etwa noch beigemengter unveränderter Säure benutzt werden kann. Man entfernt letztere aus der ätherischen Lösung des Körpers durch Schütteln mit Natriumcarbonat, welches Verfahren bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen Verwendung fand.

Diese Thatsache zeigt ferner, dass in der ursprünglichen Säure nur eine Carboxylgruppe vorhanden ist, deren Wasserstoffatom bei dem beschriebenen Verfahren durch Methyl ersetzt worden ist. Der Umstand, dass der so gebildete Ester noch sehr leicht löslich in Aetzalkali ist, also das Verhalten eines Phenols besitzt, liess die Möglichkeit einer noch weiter gehenden Methylirung voraussehen. Wir haben denselben daher in methylalkoholischer Lösung mit Kalihydrat und Jodmethyl unter Anwendung eines Rückflusskühlers bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht.

Bei diesem Verfahren entsteht in der That ein neutraler Körper, der dem Reactionsproduct nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung mit Aether entzogen werden kann und durch Schütteln mit Natronlauge von noch beigemengten sauren Bestandtheilen befreit werden muss. Er hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Krystallen, welche bei 185° schmelzen, sehr schwer löslich in Alkohol sind und den Methyläther einer Säure darstellen, welche daraus leicht durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali gewonnen wird. Dieselbe Säure erhält man auch, wenn die wässrige alkalische Lösung, welche man bei der Reinigung des neutralen Aethers erhält mit Salzsäure übersättigt wird. Sie fällt dann in farblosen, äusserst voluminösen Krystallflocken aus, ist vollständig unlöslich in Wasser, aber äusserst leicht löslich in Alkohol und kann aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit Wasser rein erhalten werden. Sie schmilzt bei 185° und liefert bei der Analyse dieselben Zahlen, wie der bei 192° schmelzende, vorher beschriebene Ester, entsprechend der Zusammensetzung $C_{11}H_8Br_2O_5$.

	Theorie	Versuch
C	34.74	34.37
H	2.11	2.23
Br	42.10	—
O	21.05	—
	100.00	

Sie unterscheidet sich offenbar von dem ihr isomeren Körper durch die Function der eingetretenen Methylgruppe. Dieselbe vertritt in letzterem ein Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, entsprechend der Formel

$$C_9H_4Br_2O_2 <\begin{matrix} OH \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

in ersterer ein Wasserstoffatom der Phenolhydroxylgruppe

$$C_9H_4Br_2O_2 <\begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

während in dem neutralen Aether beide Wasserstoffatome substituirt sind. Die Neutralität dieses Aethers führt zur Annahme, dass nur eine Carboxylgruppe und nur eine Phenolhydroxylgruppe in der ursprünglichen Säure Schmp. 207° vorhanden sind.

Die erwähnten Aether sind nicht die einzigen Producte der Methylirung mittelst Jodmethyl in alkalischer Lösung. Man erhält neben dem bei 185° schmelzenden neutralen Aether einen zweiten bei 150° schmelzenden, der, sehr viel leichter löslich in Alkohol, aus den Mutterlaugen des ersteren gewonnen wird. Wir haben denselben noch nicht in genügender Quantität erhalten, um ihn analysiren zu können. Er wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseift, indem sich ein in Alkohol völlig unlösliches Kalisalz einer Säure bildet. Ans der wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet Salzsäure eine schön krystallisirte Säure ab, welche bei 171° schmilzt. Die nähere Untersuchung dieser Körper ist noch nicht vollendet.

Nicht minder reactionsfähig erweist sich nun das α-Oxybromcarmin gegenüber Reductions- und Oxydationsmitteln. — Wir haben zunächst die Wirkung einer verdünnten alkalischen Kaliumpermanganatlösung näher studirt.

Versetzt man die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung des Körpers in einem geringen Ueberschuss von Kalilauge allmählich mit dem gleichen Gewichte Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, so liefert das Filtrat nach Einengung auf Zusatz von Säure farblose Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 243—244° schmelzen. Die Resultate der Analyse stimmen für eine Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_6Br_2O_4$.

	Theorie	Versuch	
C	31.95	32.02	
H	1.78	1.98	
Br	47.34	47.34	47.14
O	18.93	—	—
	100.00		

Darnach ist während der Oxydation ein Kohlenstoff und ein Sauerstoffatom aus dem Molekül weggenommen worden, eine Thatsache, die verständlich wird durch die Annahme, dass dieser Körper aus dem α-Oxybromcarmin gebildet wurde durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff und Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure,

welche letztere in der That bei einem unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Versuche in dem Filtrate nachgewiesen werden konnte. Auch dieses Oxydationsproduct ist eine wohlcharakterisirt Säure, aus welcher leicht eine Reihe von Salzen erhalten werden. Wir haben nur das Silbersalz analysirt. Das Resultat lässt keinen Zweifel, dass 2 Wasserstoffatome durch Silber ersetzt sind.

Versucht man sich über die atomistische Constitution dieses Körpers Rechenschaft zu geben, so fällt sofort eine Analogie im Verhalten mit der durch Salpetersäure aus der Cochenille erhaltenen Nitrococcussäure ins Auge. Die Säure hat nämlich die Zusammensetzung einer Bibromcoccussäure, in welcher noch eine Kohlenoxydgruppe mehr enthalten ist.

Nimmt man an, dass der Kern der Coccussäure, ein Oxytoluol, auch in ihr sich vorfindet, so kann, da die beiden restirenden Bromatome ihrem Verhalten nach jedenfalls Benzolwasserstoffatome ersetzt haben, die neue Substanz wohl nur als eine Bibromoxytoluylameisensäure $(C_7H_5OBr_2).CO.COOH$ oder als eine Bibromoxymethylaldehydobenzoësäure $C_7H_4OBr_2 <\begin{matrix} COH \\ COOH \end{matrix}$ aufgefasst werden. Eine Entscheidung, welche dieser beiden Auffassungen der Wahrheit entspricht, können wir jetzt noch nicht geben. Wohl aber zeigt das Verhalten bei der Methylirung, dass eine der beiden Formeln die richtige sein muss. Diese Hypothese lässt nämlich voraussehen, dass durch Methylirung vermittelst Salzsäure in alkoholischer Lösung ein Monomethylester entsteht, eine noch in Aetzalkali lösliche Substanz, welche aber durch Kalilauge und Jodmethyl unter Ersetzung des Wasserstoffatoms des Phenolhydroxyls durch ein zweites Methyl in einen neutralen Körper überzuführen ist. In der That zeigt die Säure ganz das nach der Voraussetzung präcisirte Verhalten.

Beim Einleiten von Salzsäure in die methylalkolische Lösung des Oxydationsproducts scheiden sich derbe, farblose Krystalle aus, welche nach Reinigung durch Alkohol bei 201° schmelzen und deren Analysen auf ein um CH_2 reicheres Product schliessen lassen.

	Theorie	Versuch
C	34.09	33.92
H	2.27	2.28
Br	45.45	—
O	18.18	—
	100.00	

Die Substanz hat hiernach die Zusammensetzung $C_{10}H_8Br_2O_4$, sie ist noch leicht löslich in wässrigem Alkali, kann aber aus der Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden werden. Sie zeigt also noch das Verhalten eines Phenols, nicht mehr wie die Ausgangssubstanz das einer Säure.

Löst man diesen Körper in Methylalkohol unter Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und Jodmethyl und kocht zwei Stunden am Rückflusskühler, verdampft unter Zusatz von Wasser den Alkohol und schüttelt das sich abscheidende Oel mit Aether und etwas wässriger Kalilauge, so hinterbleibt beim Abdunsten des Aethers ein farbloses rasch erstarrendes Oel, das, mässig leicht in verdünntem Alkohol löslich, daraus in glänzenden Krystallen gewonnen werden kann, welche bei 161° schmelzen, vollständig neutral sind und sich bei der Analyse als ein um abermals eine Methylgruppe reicheres, also nach der Formel $C_{11}H_{10}Br_2O_4$ zusammengesetztes Product ausweisen.

	Theorie	Versuch
C	36.07	36.00
H	2.73	2.68
Br	43.72	43.98
O	17.49	—
	100.00	

Die bei der Oxydation entstandene Substanz enthält hiernach eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, wie es die oben ausgesprochene Auffassung der Constitution des Körpers verlangt.

Die fragliche Säure ist aber nicht das einzige Oxydationsproduct des bei 207° schmelzenden Körpers. Es gelingt durch Eindampfen der Mutterlaugen, Ausschütteln mit Aether und vorsichtiges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus wenig absolutem Alkohol einen zweiten Körper zu fassen, der, wie seine Darstellungsweise ergiebt, viel leichter löslich ist in Alkohol und Wasser, oder vielmehr aus einer in Wasser sehr leicht löslichen Substanz beim Eindampfen entsteht, denn der Körper ist, wenn er einmal fest geworden ist, in Wasser nicht mehr löslich. Er schmilzt im reinen Zustande bei 195°, ist noch in Aetzalkalien, aber nicht mehr oder nur nach längerer Einwirkung in doppeltkohlensaurem Natron löslich. Die Analysen zeigen, dass er in seiner Zusammensetzung dem gleichzeitig entstandenen, oben näher beschriebenen Oxydationsproduct sehr nahe steht, und stimmen am besten auf eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Verbindung: $C_9H_4Br_2O_4$.

	Theorie	Versuch	
C	32.14	32.23	32.21
H	1.19	1.44	1.35
Br	47.62	47.59	—
O	19.05	—	—
	100.00		

Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück.

β-Bromcarmin.

Wie anfangs mitgetheilt, liefert die Bromirung des Carminroths ausser dem in Essigsäure unlöslichen Bromkörper einen zweiten, der sich aus der essigsauren Lösung durch Ausfällen mit Wasser gewinnen lässt. Diese Verbindung erhält man stets in gelben amorphen Flocken, welche trotz vielfacher Versuche nicht in krystallisirte Form zu bringen waren. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, scheidet sich aber stets beim Abdunsten oder aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ab. Wir haben das rohe Product nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser analysirt und folgende Zahlen erhalten:

C	27.39
H	1.90
Br	53.32

Der Körper wurde zunächst nicht weiter untersucht, da er offenbar auf dem beschriebenen Wege nicht rein zu erhalten war, aus ihm aber nach einfacher Methode ein unzweifelhaft reines, sehr schön krystallisirtes Product dargestellt werden konnte, das möglicherweise sogar identisch mit dem reinen β-Bromcarmin ist. Kocht man nämlich die gelbe amorphe Substanz mit concentrirter Kalilauge kurze Zeit, so scheidet sich ein rothes Pulver ab, das fast vollkommen unlöslich in Kalilauge auch mit Wasser ohne grosse Verluste gewaschen werden kann und auf Zusatz von Salzsäure gelb gefärbte Krystalle liefert. Sonach ist das rothe Pulver das Kalisalz einer Säure, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren in glänzenden Nadeln erhalten kann, die bei 232° schmelzen. Diese Säure unterscheidet sich von den bis jetzt abgehandelten sehr wesentlich dadurch, dass ihre Salze alle noch einen Farbstoffcharakter haben. Die Alkalisalze sind dunkelroth, das Bariumsalz ist braunroth, das Bleisalz dunkelbraun, das Eisensalz schwarz u. s. w.

Die Analyse giebt Zahlen, welche auf die Zusammensetzung: $C_{11}H_5Br_3O_4$ stimmen.

	Theorie	Versuch		
C	29.93	30.30	30.09	30.33
H	1.13	1.22	1.29	1.33
Br	54.42	54.37	54.54	54.40
O	14.81	—	—	—
	100.00			

Von Salzen wurde nur das obenerwähnte Kalisalz analysirt.

Theorie für $C_{11}H_3B_3O_4K_2$	Versuch
15.09	15.15 pCt.

Es sind also zwei Wasserstoffatome durch Kalium vertreten.

Hier liegt eine Substanz vor, welche, wie es scheint, noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül besitzt, wie es die von Hlasiwetz und Grabowski für das Carminroth aufgestellte Formel: $C_{11}H_{12}O_7$ wiedergiebt. Die Versuche zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers sind demnach von besonderem Interesse.

Wir haben uns zunächst bemüht, denselben zu methyliren, haben hierbei aber vorerst noch keine guten Resultate erhalten.

Dagegen liefert die Oxydation wohlcharakterisirte Derivate; es entstehen dabei wiederum mehrere ganz verschiedene Körper. Wir haben, so wie oben beschrieben, die alkalische Lösung des Bromkörpers (3 Theile) mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung (4 Theile) auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds eingedampft und nach Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt ein Oel, das nach längerem Kochen mit Wasser sich in einen löslichen und einen in Wasser gänzlich unlöslichen festen krystallinischen Körper trennt. Die lösliche Substanz scheidet sich beim Verdunsten des Filtrats im luftleeren Raum in farblosen, glasglänzenden Prismen ab.

Bibromoxymethylbenzoylbicarbonsäure:

$$C_7H_4OBr_2\begin{cases}COOH \\ CO\cdots COOH\end{cases} + H_2O.$$

Dieser letztere Körper kann aus ganz wenig Wasser umkrystallisirt und so rein erhalten werden. Er schmilzt bei 230° und enthält aus Wasser krystallisirt noch 1 Molekül Wasser, das er bei 100° verliert. Er ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht auflöslich. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung stimmt auf die Zusammensetzung: $C_{10}H_6Br_2O_6$.

	Theorie	Versuch
C	31.42	31.27
H	1.57	1.61
Br	41.88	41.93
O	25.13	—
	100.00	

Die lufttrockne Substanz verliert im Wasserbade:

	Theorie	Versuch
H_2O	4.50	4.41

In Natriumbicarbonat löst sich die Substanz sofort unter starkem Aufbrausen. Die Alkalisalze und die der Erdalkalimetalle sind leicht, das Silber- und Bleisalz in Wasser schwer löslich.

Schmilzt man die trockne Substanz, so findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, und es bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper zurück, dessen Untersuchung bis jetzt ebenso wie die der neutralen Methylirungsproducte, welche bei der Digestion der Säure mit Jodmethyl und Kalihydrat entstehen, noch nicht vollendet ist.

Von der aus dem α-Oxybromcarmin durch Oxydation entstandenen Säure unterscheidet sie sich durch einen Mehrgehalt von Kohlensäure, wonach ihre Zusammensetzung am besten durch die oben angeführte Formel wiedergegeben wird.

Das neben dieser Säure unter dem Einfluss des Kaliumpermanganats gebildete, in Wasser unlösliche, nicht die Eigenschaften einer Säure zeigende Product konnte durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt werden. Es schmilzt bei 195° und erweist sich in jeder Beziehung identisch mit dem zweiten aus α-Bromcarmin gewonnenen Oxydationsproduct.

	Theorie	Versuch
C	32.14	32.41
H	1.19	1.57
Br	47.62	47.19
O	19.05	—
	100.00	

Hierdurch ist nun zunächst die nahe Verwandtschaft der beiden bei der Bromirung entstehenden Körper nachgewiesen, welche beide dasselbe Oxydationsproduct liefern.

Die einfachste empirische Zusammensetzung desselben ist: $C_9H_4Br_2O_4$, d. h. es bleibt, wenn wir den allen diesen Körpern gemeinsamen Rest: $C_7H_4Br_2O$ abziehen, die Gruppe C_2O_3 zurück, d. h. $2COOH - H_2O$. Diese Betrachtung führte dazu, die Substanz als ein Phtalsäureanhydrid anzusprechen, in welchem die Benzolwasserstoffatome noch durch Brom, Hydroxyl und Methyl wie bei den oben beschriebenen Substanzen ersetzt wären.

Auch hier wieder schien eine möglichst vollständige Methylirung der beste Weg zur Aufklärung des vorliegenden Körpers. War unsere Auffassung richtig, so liess sich die Aufnahme von noch drei Methylgruppen erwarten, von welchen eine das Hydroxylwasserstoffatom, die beiden anderen die durch Zutritt von Wasser regenerirten Carboxylgruppen ätherificiren würden.

Der Versuch hat diese Erwartung durchaus bestätigt.

Digerirt man die Substanz (6 Theile) mit Jodmethyl (8 Theile) und Kalihydrat (3 Theile) in Methylalkohol 5 bis 6 Stunden, so lässt sich nach dem Eindampfen der neutralen Lösung aus dem wiederum mit Alkali versetzten Rückstand mit Hülfe von Aether ein neutraler Körper ausschütteln, der durch einmalige Krystallisation aus

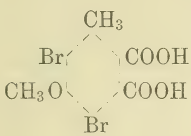
Alkohol rein erhalten wird und bei 70° schmilzt. Er erweist sich als ein Trimethyläther einer Methylbibromoxyphtalsäure: $C_{12}H_{12}Br_2O_5$.

	Theorie	Versuch
C	36.36	36.47
H	3.03	3.19
Br	40.40	40.38
O	21.21	—
	100.00	

Derselbe ist in Wasser unlöslich, leicht aber in Alkohol, Aether oder Benzol auflöslich, unlöslich ferner in kohlensauren und Aetzalkalien in der Kälte.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali gelingt es nun leicht, zwei der eingetretenen Methylgruppen wieder wegzunehmen, den gebildeten Ester zu verseifen. Es entsteht dabei ein farbloses, in Alkohol unlösliches Kalisalz, das man durch Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol sofort rein gewinnt. Aus diesem Salze wird durch Chlorwasserstoff eine Säure in Freiheit gesetzt, welche sehr leicht löslich in Wasser ist und der wässrigen Lösung am zweckmässigsten mit Aether entzogen werden kann.

Nach dem Abdunsten des letzteren bleibt sie in schön krystallisirten feinen Nadeln zurück, die schon in den geringsten Mengen der üblichen Lösungsmittel auflöslich sind. Die Analyse, wie die Reactionen der Säure lassen über ihre chemische Natur keinen Zweifel. Es ist eine bibromirte Methylmethoxyphtalsäure entstanden,



welche noch ein Molekül Krystallwasser enthält. Sie schmilzt bei 100°, giebt dabei Wasser ab, wird aber bei wenig höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann wieder bei 144°.

Die lufttrockene Substanz verliert im Wasserbad ausser dem Krystallwasser noch ein zweites Molekül Wasser, indem sie dabei ein Anhydrid bildet.

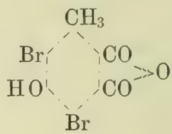
Theorie für $C_{10}H_6Br_2O_5 + 2H_2O$		Versuch
H_2O	9.30	9.51 pCt.

Die dann entstandene wasserärmere, bei 144° schmelzende Substanz ist neutral, ebenfalls schön krystallisirt, dabei leicht in Alkohol und Aether, aber nicht mehr in Wasser löslich. Die Analyse stimmt auf ein bibromirtes methoxylirtes Methylphtalsäureanhydrid $C_{10}H_6Br_2O_5$.

	Theorie	Versuch
C	34.28	34.11 pCt.
H	1.71	1.85 »
Br	45.72	— »
O	18.29	— »
	100.00	

Durch Behandlung mit Kalihydrat kann sie in das obige Hydrat zurück verwandelt werden. Wie das Phtalsäureanhydrid selbst, zeigt dieser Körper beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Farbstoffbildung.

Dieses Anhydrid unterscheidet sich von dem bei 195° schmelzenden, durch Oxydation erhaltenen, dadurch, dass an Stelle eines Wasserstoffatoms CH_3 getreten ist. Der Umstand, dass dasselbe durch alkoholisches Kali nicht mehr herausgenommen werden kann, zeigt, dass es ein Phenolhydroxylwasserstoffatom ersetzt hat. Die Neigung zur Bildung eines Anhydrids unter Abspaltung eines Moleküls Wasser aus beiden Carboxylgruppen zeigt, dass diese die Orthostellung einnehmen, die im Molekül vorhandene Hydroxylgruppe wird zu keiner der vorhandenen Carboxylgruppen in den beschriebenen Säuren in der Orthobeziehung stehen, da keinerlei Lactonbildung wahrgenommen werden konnte. Dies und der schon durch das Studium der Nitrococcussäure gelieferte Nachweis der Stellung des Carboxyls zum Hydroxyl und Methyl in der Coccussäure, fixirt auch die relative Stellung der beiden Bromatome im Benzolrest. Das bei 195° schmelzende Anhydrid muss also als ein methylirtes und bibromirtes Oxyphtalsäureanhydrid von der folgenden Constitution:



angenommen werden.

Mit dieser Erkenntniss ist nun wie uns scheint ein wichtiger Schritt in der Aufklärung der Cochenille selbst gethan.

Die Isolirung von bromirten Phtalsäurederivaten aus dem gebromten Carminroth weist auf die Anwesenheit eines Phtalsäurerestes im Farbstoff selbst hin. Wir kennen mehrere Klassen von Farbstoffen, welche bei der Oxydation Phtalsäure liefern. Die dazu gehörigen Anthracenfarbstoffe zeigen in vieler Beziehung ein ganz anderes Verhalten, als die Cochenille, so dass man nicht annehmen kann, dass letztere hierhin zu rechnen sei. Ob sie einer der anderen bekannten leicht Phtalsäure liefernden Farbstoffklassen nahe steht (z. B. der Klasse der Phtaleïne oder Naphtochinone), und eventuell welcher derselben soll näher erörtert werden.

Wir hoffen, bald in der Lage zu sein, diese Frage zu entscheiden. Wenn das Carminroth in der That, wie Hlasiwetz und Grabowski annehmen, 11 Kohlenstoffatome im Molekül enthält, so haben wir in dem bei 232° schmelzenden β-Oxybromcarmin ein Derivat, das noch dieselbe Kohlenstoffanzahl wie der Farbstoff besitzt, auch sonst durch sein ganzes Verhalten demselben nahe steht. Seine Salze sind noch Farbkörper, und was wichtiger scheint, das Bromproduct selbst, das durchaus keine färbenden Eigenschaften mehr zeigt, wird, wenn man es in Alkali löst, Zinnchlorür zufügt und dann mit Salzsäure übersättigt, reducirt zu einer neuen Substanz, die mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Lässt man die ätherische Lösung alsdann an der Luft stehen, so färbt sie sich allmählich unter Sauerstoffaufnahme, und man erhält nach einigen Stunden eine Farbstofflösung, die eine der Cochenille sehr ähnliche Färbung besitzt, mit ganz gleicher Nüance roth färbt und welche wie die Cochenillelösung auf Zusatz von Alkali in violettroth umschlägt. Wir sind mit der Weiterverfolgung dieses Gegenstandes beschäftigt und hoffen, in kurzem über die Reduction der beschriebenen Bromproducte näher zu berichten.

---

622. C. Liebermann und M. Ilinski: Ueber Polythymochinon.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

(Eingegangen am 4. December.)

Das von dem Einen von uns[1]) im Jahre 1877 aufgefundene polymere Thymochinon ist bis auf ein, seitdem von Zincke[2]) gewonnenes, aber nicht sehr eingehend untersuchtes Chinon von der Formel $C_{16}H_{10}O_2$, der einzige Repräsentant der Polymerie in der Gruppe der Chinone geblieben. Deshalb und weil das Polythymochinon als Einwirkungsproduct des Lichtes auf eine wohl definirte organische Verbindung einiges Interesse besitzt, erschien es uns wünschenswerth, dasselbe von neuem etwas genauer und namentlich in Bezug auf die zahlreichen, seitdem bekannt gewordenen Reactionen der Chinone zu untersuchen.

---

[1]) Liebermann, diese Berichte X, 2177.

[2]) Diese Berichte XI, 1463 und XIII, 633.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst die Methoden zur Gewinnung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials etwas genauer ausgearbeitet. In folgender Weise erhält man in verhältnissmässig kurzer Zeit leicht ansehnliche Mengen Polythymochinon.

Nitrosothymol (Thymochinonoxim) wird, in naher Uebereinstimmung mit R. Schiff's[1]) bezüglichen Angaben, zweckmässig dargestellt, indem man zu einer Lösung von 25 g salpetrigsaurem Natron in 9 L Wasser zuerst die Lösung von 75 g conc. Schwefelsäure in 1 L H_2O und dann vorsichtig unter Umrühren die Lösung von 50 g Thymol und 35 g Kali in $^1/_2$ L Wasser zufügt.

Das nach einigen Stunden abfiltrirte und gewaschene Nitrosothymol wird noch feucht in seinem ca. 10fachen Gewicht 10procentigen Ammons gelöst, die braune Flüssigkeit vom Harz filtrirt, und in die Lösung behufs Ueberführung in Amidothymol ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei unter Entfärbung der Lösung das Amidothymol alsbald in Gestalt hübscher, fast farbloser Blättchen ausfällt.

Man löst diese nach dem Filtriren in etwa 300 cc 3procentiger Schwefelsäure auf, verdünnt mit 1 L Wasser und setzt $^1/_2$ L einer 10procentigen Lösung von Kaliumbichromat unter Umrühren hinzu. Das gelb und krystallinisch abgeschiedene Thymochinon wird nach $^1/_2$ Stunde abfiltrirt, auf Porzellan abgesaugt, und behufs vollkommener Reinigung in seinem 10fachen Gewicht Eisessig gelöst. Dieser Lösung setzt man, wenn nöthig, unter Abkühlung, einige Gramm Chromsäure zu und fällt das nun reingelbe Chinon mit Wasser aus. Das Thymochinon lässt sich auch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. An reinem Thymochinon erhält man etwa 60 pCt. vom angewandten Thymol.

Zur Gewinnung von Polythymochinon wird reines Thymochinon in soviel absolutem Aether gelöst, dass die Lösung von $1^1/_2$—2 g Thymochinon gerade hinreicht, das Letztere auf die Innenwandung eines 3—4 L fassenden Rundkolbens gleichmässig zu vertheilen, den man alsdann dem Lichte aussetzt. Je nachdem Letzteres directes oder zerstreutes Tageslicht ist und je nach der Jahreszeit, vollzieht sich die Umwandelung, welche daran erkennbar ist, dass der ursprünglich gelbe krystallinische Ueberzug undurchsichtig mattweiss wird, in längerer oder kürzerer Zeit. Im Sommer war dieselbe im zerstreuten Tageslichte in wenigen Tagen beendet. Vom Thymochinon wird das gebildete Polythymochinon getrennt, indem man den Kolben mit wenig absol. Aether ausspült, welcher das Thymochinon spielend löst, das Polythymochinon aber ungelöst lässt, so dass man es leicht als weissgelbes, zartes Pulver abfiltriren kann. Dass die Umwandlung lediglich auf der

[1]) Diese Berichte VIII, 1500,

Wirkung des Lichts beruht, wurde dadurch bewiesen, dass dieselben Kolben nach mehrtägigem Aufbewahren im Dunklen nur unverändertes Thymochinon enthielten, das dann durch gleichlange Belichtung vollständig in das Polymere überging. Man thut gut, die Umwandlung des Thymochinons in den Kolben sich erst vollständig beendigen zu lassen, ehe man das Polythymochinon sammelt; denn wenn man auch andernfalls das in die ätherische Lösung übergegangene Thymochinon von Neuem wie angegeben auf Polythymochinon weiterverarbeiten kann, so verschmiert es doch alsdann ziemlich leicht. An der Wandung der Kolben haftenbleibendes Polythymochinon kann man durch etwas kalte conc. Schwefelsäure ausschwenken, aus der es dann durch Eintragen in Wasser gefällt werden kann. Zur letzten Reinigung wird das Polythymochinon aus Alkohol umkrystallisirt und dabei in schönen, langen, gelben Nadeln erhalten. Bei der Analyse ergaben dieselben:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
C	72.82 pCt.	73.17 pCt.
H	7.75 »	7.32 »

Der früheren Beschreibung des Polythymochinons haben wir nur Weniges hinzuzufügen. Hervorheben möchten wir, dass das Thymochinon sich am Licht noch viel leichter polymerisirt als früher angenommen. Selbst das diffuse Licht der Wintersonne bewerkstelligt oft schon in einem Tage eine beträchtliche Polymerisation. In seinen Lösungen, speciell der ätherischen, polymerisirt sich das Thymochinon nicht, dagegen scheinen gewisse Beimischungen, z. B. von Collodium, die Polymerisation zu fördern und sie selbst bisweilen im Dunklen anzuregen.

In der Kenntniss des Polythymochinons war früher insofern eine Lücke geblieben, als seine Rückführung in das monomolekulare Thymochinon nicht direct sondern nur auf einem Umwege, nämlich durch Reduction des Polythymochinons, wobei Thymohydrochinon entsteht, gelungen war. Diese Lücke haben wir jetzt ausgefüllt.

Bei erneuten Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte des Polythymochinons zeigte es sich nämlich, dass die frühere Angabe, dass Polythymochinon oberhalb seines Schmelzpunktes unzersetzt sublimire, nur unter den damals eingehaltenen Bedingungen des Erhitzens kleiner Mengen im Porzellantiegel gilt. Destillirt man etwas grössere Mengen schneller, so bemerkt man, dass der Siedepunkt sich sehr bald auf gegen 232° einstellt. Das übergehende gelbe Oel riecht stark nach Thymochinon und erstarrt beim Erkalten zu einer tief dunklen, fast schwarzen Masse. Beim einmaligen Umkrystallisiren der Letzteren aus Spiritus erhält man den grössten Theil des Products mit allen charakteristischen Eigenschaften des monomolekularen Thy-

mochinons. Die Dunkelfärbung des Destillats rührt einfach daher, dass sich bei der Destillation neben Thymochinon gleichzeitig kleine Mengen Thymohydrochinon bilden, welche beim Erkalten zur Bildung des tiefschwarz-violetten Thymochinhydrons Anlass geben.[1]) Im Uebrigen ist das in reichlicher Ausbeute entstehende Thymochinon sogleich vollkommen rein. Was nun den, beim Destilliren von Polythymochinon beobachteten Siedepunkt anbetrifft, so fanden wir, dass es in der That derjenige des Thymochinons ist, und dass daher die Angabe von Carstanjen[2]), wonach Thymochinon gegen 200° sieden soll, auf einem Irrthum beruht. Reines Thymochinon siedet bei 760 mm Druck bei 232°. (Thermometer bis 70° im Dampf.)

In der Absicht, das Polythymohydrochinon darzustellen, haben wir ausser den früher benutzten, vielfach andere Reductionsmittel auf Polythymochinon einwirken lassen. In allen Fällen erhielten wir auch bei möglichst gemässigtem Verlauf der Reaction lediglich das monomolekulare Thymohydrochinon. So löst sich Polythymochinon in Zinnchlorür und rauchender Salzsäure beim Erwärmen auf; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das bei 143° schmelzende Thymohydrochinon heraus. Desgleichen giebt Polythymochinon, mit Zinkstaub und Ammoniak im Kolben am Bunsen'schen Ventil gekocht,

---

[1]) Ich will diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne auf ein sehr eigenthümliches Verhalten des Thymochinons gegen Thymohydrochinon hinzuweisen, welches die gelegentlich früher (diese Ber. X, 1614) von mir hervorgehobene Leichtigkeit, mit der sich die Chinhydrone dissociiren und wieder zurückbilden in überraschender Weise veranschaulicht. Löst man gleiche Mol. Thymochinon und Thymohydrochinon in wenig Benzol auf, so besitzt die Lösung selbst in der Kälte die gelbe Farbe der Thymochinonlösungen. Beide Verbindungen bestehen also unverbunden neben einander. Lösst man nun diese Lösung im Uhrglase vorsichtig verdunsten, so bekommt man einen gleichfalls gelben Rückstand. In diesem zeigen sich nach einiger Zeit einzelne tiefblauviolette Pünktchen, von denen dann allmählich radialartig die Krystallisation des violetten Thymochinhydrons erfolgt. Die violetten Ausgangspunkte bezeichnen Stellen, an welche etwas atmosphärischer Staub niedergefallen war. Fährt man über den gelben Verdunstungsrückstand im Uhrglase mit einem Glasstabe hin, so erscheint dessen Weg als eine violette Linie und man kann so momentan den gesammten Rückstand im Uhrglase in Thymochinhydron verwandeln, d. h. durch Reiben der trockenen Substanzen die Vereinigung der Componenten bewerkstelligen. Andrerseits löst sich das Chinhydron in einem Tropfen Benzol wieder mit gelber Farbe, also unter Zerfall in seine Componenten, auf. Der Versuch geht am besten mit nicht völlig reinen Materialien, weil absolut reine sich zu leicht zum Chinhydron verbinden. Die Chinhydronbildung ist ein vorzügliches Mittel zum Nachweis von Thymochinon sowohl wie von Thymohydrochinon.

[2]) Journ. pr. Chem. [2] 3, 53.

Thymohydrochinon. Auch alkoholisches Schwefelammon wirkt theilweise in derselben Richtung. Interessant ist das Verhalten des Polythymochinons bei der Destillation über Zinkstaub. Dabei entsteht neben wenig Oel hauptsächlich eine krystallisirte Substanz, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn reines Thymohydrochinon war.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_{14}O_2$
C	72.62	72.28 pCt.
H	8.73	8.43 »

Diese Entpolymerisirung bei der Reduction verdient daher besonders hervorgehoben zu werden.

Phenylhydrazid des Polythymochinons,

$$\left(C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ C_3H_7\\ O\text{------}\\ N_2H\,.\,C_6H_5\end{array}\right.\right)_x.$$

Diese Verbindung scheidet sich bei mehrstündigem Kochen gleicher Gewichtsmengen Polythymochinon und salzsauren Phenylhydrazins in etwa dem 50fachen Gewicht 78procentigen Alkohols als schwer lösliches, schön orangefarbenes Pulver aus. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in kleinen, glasglänzenden orangen Krystallen, welche unter der Lupe fast genau die Form des Würfels zeigen. Obwohl bei der Darstellung 2 Moleküle Phenylhydrazinsalz auf 1 Molekül Polythymochinon zur Verwendung kamen, ist, wie die Analyse zeigt, doch nur das eine Sauerstoffatom des Polythymochinons durch den Phenylhydrazinrest ersetzt werden.

	Gefunden	Berechnet
C	75.21	75.59 pCt.
H	7.20	7.09 »
N	10.75	11.02 »

In der von der Verbindung abgetrennten Mutterlauge lässt sich dem entsprechend auch viel Phenylhydrazin nachweisen. Sie enthält ferner ausser dunklen, harzigen Produkten stets Thymohydrochinon, welches aus der reducirenden Wirkung des Phenylhydrazins auf Polothymochinon stammt.

Das Phenylhydrazid ist in Benzol unlöslich, löslich in Chloroform und in Eisessig. Desgleichen ist es in kaltem, verdünntem Alkali löslich. Es beginnt bei 243° sich zu zersetzen und schmilzt bei 249°.

Dass diese Verbindung der polymeren Form angehört, ergiebt sich daraus, dass diese Verbindung aus monomolekularem Thymochinon und salzsaurem Phenylhydrazin nicht entsteht. Vielmehr verläuft die Reaction hier anders und sogar unter theilweiser Reduction des Thymochinons zu Thymohydrochinon. Auf Wunsch eines Fach-

genossen, der mit der Untersuchung der Thymochinonderivate beschäftigt ist, haben wir aber diesen Theil des Gegenstandes nicht weiter verfolgt.

Polythymochinonmonoxim, $\left(C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\O-\cdot-\\N.OH\end{matrix}\right.\right)^x$. 10 g Polythymochinon wurden in 300 ccm 80procentigen Alkohols gelöst und 10 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt. Nach halbstündigem Kochen beginnt die Ausscheidung des schwer löslichen, körnig-krystallinischen Oxims; nach 2—3stündigem Kochen ist die Reaction beendet. Die Substanz wird durch Wasser gefällt und entweder durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig, oder durch Lösen in wässerigem Alkali, welches sie mit gelber Farbe aufnimmt, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Säure gereinigt. Sie bildet ein krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich bei 240° schwärzt und bei 264° unter Zersetzung schmilzt. Bei schnellem Erhitzen verpufft es.

	Gefunden		Berechnet
C	67.52	67.05	67.04 pCt.
H	7.85	7.82	7.27 »
N	7.48	7.74	7.82 »

Diese Verbindung ist das Polymere des sogenannten Nitrosothymols. Jedoch zeigt sie mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure keine blaue oder grüne Farbenreaction. Sie verhält sich in Folge der Anwesenheit der Isonitrosogruppe nicht allein als Säure, indem sie sich in Alkali löst, sondern zeigt auch basische Eigenschaften, indem sie von kalter, rauchender Salzsäure gelöst wird. Beim Verjagen eines Theiles des Salzsäuregases oder beim Zusatz von Wasser fällt sie aber aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Das Salz selbst liess sich nicht gewinnen.

Denselben schwach basischen Charakter haben wir auch bei anderen Chinonoximen (Isonitrosophenolen) gefunden. So löst sich das weiter unten beschriebene Polythymodioxim mit hellgelber, das Nitrosothymol mit citronengelber, das α-Nitroso-α-naphtol mit hellgelber, das α-Nitroso-β-naphtol mit braunrother, das β-Nitroso-α-naphtol mit schön orange Farbe in kalter, stark rauchender Salzsäure auf. Einzelne dieser Verbindungen, wie das Polythymodioxim und der α-Nitroso-β-naphtoläthyläther, schieden sogar bei genügender Concentration Krystalle des salzsauren Salzes aus, die aber an der Luft sofort unter Verlust ihrer Salzsäure verwittern. Diese Eigenschaft scheint bei den Chinonoximen bisher noch nicht beobachtet zu sein, bei den verwandten

Aldoximen haben jedoch bereits Petraczek [1]) und Lach [2]) auf die Verbindungen mit Salzsäure hingewiesen. Für die controverse Auffassung der Isonitrosophenole (Chinonoxime) nach dem Schema:

$$\begin{array}{c} O \\ \vdots \\ N(OH) \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} OH \\ \\ NO \end{array}$$

ist sie aber zu Gunsten des ersteren von Bedeutung.

Durch längeres Kochen des Polythymochinonoxims mit Salzsäure lässt sich dasselbe theilweise in Polythymochinon und salzsaures Hydroxylamin zurückspalten. Die Umwandlung lässt sich nicht beenden, weil das Erhitzen mit starker Salzsäure auf höhere Temperatur (130 bis 140°) ausgeschlossen ist, da Thymochinon selbst unter diesen Bedingungen verharzt.

Die Reduction des Polythymochinonoxims vollzieht sich sehr leicht und schon bei wenig erhöhter Temperatur, wenn man zu der Lösung der Verbindung in rauchender Salzsäure Zinn unter Abkühlung zufügt. Nach beendeter Reaction wurde aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat schnell im Schwefelwasserstoffstrom auf ein kleines Volumen gebracht. Beim Erkalten erstarrte es zu einer weissen Krystallmasse, welche nichts anderes als das uns wohlbekannte salzsaure Salz des gewöhnlichen Amidothymols war. Als solches wurde es durch die sofortige Umwandlung in monomolekulares Thymochinon beim Zusammenbringen mit Chromsäurelösungen identificirt. Durch Fällen des salzsauren Salzes mit Ammoniak wurde ferner noch die Base dargestellt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïnmischung in den schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 176—177° erhalten wurde, wie sie das gewöhnliche Amidothymol zeigt. Zum Ueberflusse wurde auch noch eine Analyse der Base ausgeführt:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)(NH_2)$
C	72.49	72.72 pCt.
H	9.13	9.03 »

Hiernach geht also auch das Polythymochinoxim bei der Reduction in das Reductionsproduct der monomolekularen Verbindung über.

Bei der Oxydation des Polythymochinonoxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oder unterbromigsaurem Kali erhält man ein in gelben Flocken ausfallendes Oxydationsproduct, dessen Untersuchung indess noch nicht beendet ist.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 823.

[2]) Diese Berichte XVI, 1783.

Polythymodioxim, $\left(C_6H_2\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\N(OH)\\N(OH)\end{cases}\right)_x$. Zu seiner Darstellung werden gleiche Gewichte Polythymochinonoxim und salzsaures Hydroxylamin, sowie das halbe Gewicht des letzteren an Soda in dem etwa 10fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst und zwei Stunden im Einschmelzrohr auf 145° erhitzt. Diese Temperatur muss ziemlich genau eingehalten werden, da bei niederer keine Reaction, bei höherer Verharzung eintritt. Das im Rohr ausgeschiedene Reactionsproduct wird mit Alkohol nachgewaschen, durch Wasser vom Kochsalz befreit und endlich mit Alkohol oder Aceton, welche so gut wie nichts lösen, ausgekocht.

Das Dioxim ist ein sehr schwer lösliches, schweres weisses Pulver, das erst bei sehr hoher Temperatur (ca. 290°) unter Zersetzung schmilzt und ganz den Habitus des Monoxims zeigt. Diesen Eigenschaften nach ist es zweifellos ein Abkömmling der polymeren Form. Vom Monoxim unterscheidet es sich dadurch, dass es in Salzsäure viel leichter löslich ist und daraus durch wenig Wasser nicht sofort ausfällt; dagegen ist es in Alkali viel schwerer löslich als das Monoxim.

Das Dioxim verbrennt ungemein schwierig, es gelang uns daher nicht, ganz scharfe Zahlen, namentlich für den Stickstoff, zu erhalten. Vielleicht bildet sich auch bei der Reinigung eine Spur Monoxim zurück.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	61.90	62.53	62.39	61.85 pCt.
H	7.47	7.30	7.44	7.31 »
N		13.28	13.61	14.43 »

Die Analysensubstanzen rühren von verschiedenen Darstellungen her.

Bei der Reduction verhält sich das Dioxim dem Monoxim analog. Das bei der wie oben ausgeführten Reduction erhaltene Salz bildet leicht lösliche, farblose Krystallnadeln, welche dem salzsauren Amidothymol äusserlich sehr ähnlich sehen. Wie dieses verhält es sich auch bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäure oder beim Kochen mit Eisenchloridlösung, wobei es glatt in monomolekulares Thymochinon übergeht. Diese Verbindung ist

Salzsaures *p*-Diamidocymol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(NH_2 . HCl)_2$. Leider zersetzt sich die Verbindung leicht ein wenig beim Umkrystallisiren unter Salmiakabspaltung, welcher in der Mutterlauge nachgewiesen werden konnte. Bei der Analyse wurden daher keine ganz scharfen Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Cl	29.03	29.95 pCt.

Auch hier erweist sich also wieder bei der Reduction der Uebergang der polymeren in die monomolekulare Form als Regel.

Diese Erfahrungen scheinen uns zu einer bestimmten Anschauung über die Constitution des Polythymochinons und den diese Polymerisation bezeichnenden Vorgang zu führen. Da nämlich die Polymerisation hier stets dann aufgehoben wird, wenn den Chinonsauerstoffen oder den sie ersetzenden Gruppen Wasserstoff zugeführt wird, so ist es wahrscheinlich, dass die Polymerisation atomistisch auf der Bindung mehrerer Moleküle durch die Chinonsauerstoffe oder deren Ersatz beruht, wie es die folgenden Formeln des Polychinons und des Dioxims andeuten:

$$\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ C_6H_2 \\ \diagdown C_3H_7 \end{matrix} < \begin{matrix} O - - O \\ O - - O \end{matrix} > \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ C_6H_2 \\ \diagdown C_3H_7 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ C_6H_2 \\ \diagdown C_3H_7 \end{matrix} < \begin{matrix} N(OH) - - (OH)N \\ N(OH) - - (OH)N \end{matrix} > \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ C_6H_2 \\ \diagdown C_3H_7 \end{matrix} ,$$

wobei jedoch noch unentschieden bleibt, ob bei der Polymerisation 2 oder irgend eine andere Zahl von Molekülen zusammentreten.

Um der Frage nach der Molekulargrösse des Polythymochinons näher zu kommen, haben wir verschiedene Wege ohne besonderen Erfolg versucht, z. B. den, durch Oxydation der Methyl- und Propylgruppen des Polythymochinons zu Carbonsäuren zu gelangen, deren Abbau hierüber werthvolle Aufschlüsse liefern könnte. Dagegen haben wir jetzt ein schön krystallisirtes Bromsubstitutionsproduct in Händen, welches noch dem Polythymochinon anzugehören scheint.

Endlich schien es uns von Wichtigkeit, Versuche über die Polymerisation auch anderer Chinone anzustellen. Nach der oben gewonnenen Anschauung über den Vorgang bei der Polymerisation des Thymochinons sollte man die Erscheinung der Polymerisation in der Gruppe der Chinone und ihrer Abkömmlinge viel häufiger auftreten zu sehen erwarten, als dies der Fall ist. Einen unmittelbaren Erfolg versprachen wir uns namentlich beim *p*-Xylylchinon, welches sich vom Thymochinon nur durch den Ersatz der Propyl- durch eine gleichgestellte Methylgruppe unterscheidet. Bisher konnten wir aber noch keine Polymerisation weder bei dieser Verbindung noch beim Durolchinon[1]), noch beim Dibromthymochinon oder Nitrosothymol wahrnehmen, welche wir als Repräsentanten von im Benzolkern und in der Chinongruppe substituirten Chinonen wählten. Indessen ist es immerhin möglich, dass hier das Winterlicht hinderlich ist, und wir behalten uns deshalb die Fortsetzung dieser Versuche für eine geeignetere Jahreszeit vor.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Hrn. Nef bin ich für die freundliche Ueberlassung einer Probe dieser Verbindung zu Dank verpflichtet.

623. St. von Kostanecki: Zur Einführung der Carboxylgruppe in die Phenole.

(Eingegangen am 4. December.)

Wie Will[1]) beim Phloroglucin und Bistrzycki und ich[2]) beim Resorcin und Orcin gezeigt haben, lässt sich die Methode, welche Senhofer und Brunner zur Einführung der Carboxylgruppe in polyhydroxylirte Phenole anwandten, indem sie diese Verbindungen mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat resp. von Kaliumhydrocarbonat mehrere Stunden im Rohr auf 130° erhitzten, in vielen Fällen sehr bedeutend vereinfachen. In der That genügt es, Phloroglucin, Resorcin oder Orcin in mässig concentrirter, wässeriger Lösung von Kalium- oder Natriumhydrocarbonat kurze Zeit in einem Kölbchen zu erwärmen, um recht gute Ausbeute an deren Carbonsäuren zu erhalten.

Diese Beobachtungen haben mich veranlasst, die Anwendung derselben Reaction auf andere Phenole zu versuchen. Von den Monooxybenzolen habe ich nur das Phenol und das Thymol mit Kaliumhydrocarbonatlösung im offenen Gefässe erhitzt, jedoch ergaben die Versuche negative Resultate, wie nicht anders zu erwarten war, da Drechsel[3]), der überhaupt zuerst die Einwirkung des Kaliumhydrocarbonats auf Phenole studirt hat, nur wenig Salicylsäure erhalten hatte, selbst als er Phenol mit Kaliumhydrocarbonat auf 160° im Rohr erhitzte.

Auch bei den Bioxybenzolen geht die Reaction mit Alkalihydrocarbonaten im offenen Gefäss durchaus nicht in allen Fällen vor sich, wie ich schon in Gemeinschaft mit Bistrzycki vom Hydrochinon mitgetheilt habe.

Das Toluhydrochinon und Thymohydrochinon verhalten sich ebenso. Man muss hier schon, wie Senhofer und Sarlay[4]) beim Hydrochinon und Brunner[5]) beim Toluhydrochinon, durch Anwendung von Druck die Reaction unterstützen.

Bei dem Brenzcatechin, dessen Carbonsäuren Miller[6]) erhielt, als er es mit Ammoniumcarbonat im Rohr erhitzte, lässt sich im offenen Gefäss die Einführung der Carboxylgruppe gleichfalls nicht bewerkstelligen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1323.

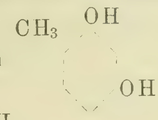
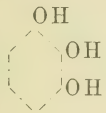
[2]) Diese Berichte XVIII, 1983.

[3]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 580.

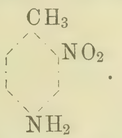
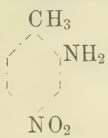
[4]) Monatshefte f. Chem. I, 236.

[5]) Monatshefte f. Chem. II, 448.

[6]) Chem. Soc. Journ. 7, 41, 398.

Hiernach musste ich vermuthen, dass der leichte Eintritt der Carboxylgruppe von der Stellung der Hydroxyle abhängen müsse und jene Darstellungsmethode sich nur bei solchen Phenolen anwenden lasse, welche zwei Hydroxylgruppen in der Meta-Stellung besitzen. Meine weiteren Versuche bestätigten diese Vermuthung. Es gelang mir sowohl ein zweites Homologes des Resorcins, nämlich das von Knecht[1]) beschriebene Cresorcin  , wie auch ein zweites Oxyresorcin, das Pyrogallol  , in die Carbonsäuren überzuführen.

Darstellung des Cresorcins.

Knecht benutzte als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cresorcins das durch partielle Reduction des *m*-Dinitrotoluols entstehende *o*-Nitro-*p*-Toluidin  . Er führte dieses successive in das *o*-Nitro-*p*-Kresol, *o*-Amido-*p*-Kresol und zuletzt durch Diazotiren in Cresorcin über. Da aber die erwähnten Processe hier nur wenig glatt verlaufen, so hielt ich es für zweckmässig, von dem isomeren Nitrotoluidin, dem *p*-Nitro-*o*-Toluidin  , auszugehen, welches sich sehr leicht nach der fast quantitative Ausbeute liefernden Methode von Nölting und Collin[2]) erhalten lässt. Letzteres kann man ohne grössere Verluste nach denselben Verfassern[3]) in das *p*-Nitro-*o*-Kresol und dann in das *p*-Amido-*o*-Kresol überführen. Durch Diazotiren und Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus diesem Amidokresol, wie bereits Wallach[4]) bewiesen, reichlich Cresorcin.

Cresorcincarbonsäure.

Zur Gewinnung der Carbonsäure wurde ein Theil des Cresorcins mit 4 Theilen Kalium- oder Natriumhydrocarbonat und 5—10 Theilen

---

[1]) Diese Berichte XV, 298.

[2]) Diese Berichte XVII, 265.

[3]) Diese Berichte XVII, 268.

[4]) Diese Berichte XV, 2835.

Wasser in einem Kölbchen $^1/_4$ Stunde lang erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure angesäuert und zweimal mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wird die Säure durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entzogen. Nach dem Ansäuern der letzteren wird die Säure abermals mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Abdestilliren die Säure in schwach röthlich gefärbten Krusten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde die Säure vollkommen rein erhalten.

Sie krystallisirt in sehr langen, dünnen, farblosen, glänzenden Prismen, die wasserhaltig sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH) + H_2O$
H_2O	9.80	9.68 pCt.

Die bei 105° getrocknete Säure gab bei der Analyse Zahlen, die gut für eine Dioxytoluylsäure stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$
C	57.32	57.14 pCt.
H	4.94	4.76 »

Die Säure ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser leicht löslich, viel schwerer in kaltem.

Mit Eisenchlorid färbt sie sich blauviolett und wird von Bleizuckerlösung nicht gefällt. Sie schmilzt bei 208° unter Kohlensäureabspaltung.

Das Kaliumsalz wurde durch vorsichtiges Neutralisiren einer concentrirten, wässerigen Lösung der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen.

Die lufttrockene Substanz erlitt, bei 105° getrocknet, einen Wasserverlust, der zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.

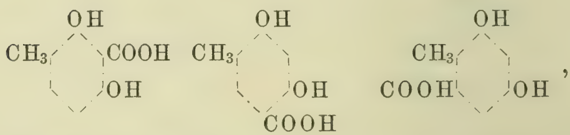
	Gefunden	Ber. für $C_8H_7O_7K + 2H_2O$
K	14.93	14.87 pCt.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	18.88	18.93 pCt.

Vom Cresorcin lassen sich drei Carbonsäuren ableiten:

I. II. III.

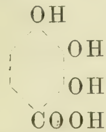


von denen die Säure III als die Kresorsellinsäure von Jacobsen und

Wiers[1]) bereits bekannt ist. Von dieser Säure ist aber die Cresorcincarbonsäure völlig verschieden; es kann ihr also nur die Formel I oder II zukommen. In beiden Fällen wäre die Säure eine Salicylsäure, was auch die Eisenreaction bestätigt.

Von den beiden möglichen Formeln möchte ich der zweiten den Vorzug geben, da die Leichtigkeit des Reactionsverlaufs wohl den Schluss erlaubt, dass beim Cresorcin dieselbe Stelle des Benzolkernes von der Carboxylgruppe besetzt wird, wie beim Resorcin selbst[2]).

Pyrogallolcarbonsäure.

Die Pyrogallolcarbonsäure 

ist bisher nur durch 12- bis 15stündiges Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat auf 130^0 von Senhofer und Brunner[3]) erhalten worden.

Durch Erwärmen von Pyrogallol mit Kaliumhydrocarbonat im Kölbchen kann man sehr leicht und schnell die Säure in vorzüglicher Reinheit gewinnen.

Die Analyse bestätigte die Angabe von Senhofer und Brunner, dass die Säure mit $^1/_3$ Molekül Wasser krystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $3[C_6H_2(OH)_3COOH] + H_2O$
C	47.79	47.73 pCt.
H	3.75	3.79 »

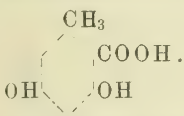
Die Krystallwasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.06	3.33 pCt.

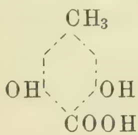
---

[1]) Diese Berichte XVI, 1960.

[2]) Dieselbe Betrachtung macht auch die Constitution der Paraorsellinsäure sehr wahrscheinlich. Die Formel für Paraorsellinsäure wäre dann



Für die Orsellinsäure bliebe dann nur die Formel



übrig.

[3]) Monatshefte f. Chem. I, 468.

Die Identität der Säure wurde aus allen von Senhofer und Brunner angegebenen Reactionen erschlossen.

Die für Pyrogallolcarbonsäure sehr charakteristische violette Färbung mit Spuren von Salpetersäure zeigte eine Lösung meiner Säure in kalter conc. Schwefelsäure mit grosser Schönheit.

Das Pyrogallol ist das zweite Trioxybenzol, das durch Kochen mit Kaliumhydrocarbonat in die entsprechende Carbonsäure übergeht; denn beim Phloroglucin hat bereits Will[1]) die Methode mit Vortheil angewandt. Es wäre nun interessant, festzustellen, ob das dritte mögliche Trioxybenzol, das von Barth und Schreder[2]) beschriebene Oxyhydrochinon, welches auch zwei Hydroxylgruppen in der Metastellung besitzt, gleichfalls eine Carbonsäure liefert.

Da die Darstellung des Oxyhydrochinons viel Zeit erfordert, so konnte ich den Versuch damit bisher nicht ausführen. Ich gedenke nun zunächst bei den Homologen des Oxyhydrochinons, dem Oxyxylohydrochinon und dem Oxythymohydrochinon, die Allgemeinheit dieser Reaction zu prüfen.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.

---

624. S. Levy: Ueber die Oxydation des Copaivabalsamöls.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Strassburg.]

(Eingegangen am 4. December.)

Als ich für meine demnächst zu veröffentlichende Arbeit »Ueber Condensationsproducte der Terpenylsäure« grössere Mengen dieser Säure, die ja bekanntlich bei der Oxydation von Terpentinöl mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht, nöthig hatte, kam ich auf den Gedanken, auch einmal einige Terpene vom anderem Siedepunkt als die in die Reihe des Terpentinöls und Citronenöls gehörenden auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen; ein Gedanke, der um so mehr der Ausführung werth schien, als sich mir beim Studiren der Litteratur dieses Gegenstandes zeigte, dass in gleicher Richtung vor ca. 7 Jahren von Gruenling begonnene, aber nicht zu Ende geführte Versuche zu gut krystallisirten Verbindungen geführt hatten.

[1]) l. c.

[2]) Monatshefte f. Chem. IV, 176.

Während für Terpene, wie z. B. das bei 157.5° siedende Terpen des Petersilienöls, das bei 158° siedende Terpen des Spiköls, das bei 176° siedende Terpen des Kümmelöls, die zur Gruppe des Terpentinöls (Siedep. 158°) und Citronenöls (Siedep. 176°) gehören, von Sauer[1]) und Gruenling[1]) auf Veranlassung von Fittig festgestellt zu sein scheint, dass sie sich wie das Terpentinöl verhalten und bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure neben Essigsäure und kleinen Mengen Terephtalsäure ein Gemenge von Terebinsäure und Terpenylsäure liefern, haben es die Versuche von Gruenling[2]) wahrscheinlich gemacht, dass Terpene von anderem Siedepunkt als die vorgenannten durchaus andere Oxydationsproducte geben.

So giebt z. B. das Terpen des Sadebaumöls (Siedep. 161°) bei der Oxydation mit Chromsäure viel Terephtalsäure, Essigsäure und Terebinsäure, aber keine Terpenylsäure, und bei gleicher Behandlung des Terpens des Copaivabalsamöls, dessen Siedepunkt ungefähr 100° höher liegt als derjenige des Terpentinöls, habe ich, wie im Nachfolgenden gezeigt werden wird, ausser Essigsäure keine der erwähnten Verbindungen gefunden.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Capaivabalsamöl wurde aus der renommirten Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen, für dessen Reinheit die Firma garantirte.

Durch fractionirte Destillation gelingt es, aus demselben zwei innerhalb einiger Grade constant übergehende Fractionen abzuscheiden, deren eine vollkommen farblos ist, bei 252—254° siedet und bei 24° C. ein spec. Gew. von 0.8978 besitzt. Auf ihr optisches Verhalten geprüft, zeigt dieselbe für eine 100 mm lange Röhre des Wild'schen Polaristrobometers eine Ablenkung von 7° nach links. Sie wurde zuvörderst der Oxydation unterworfen; die andere, bei etwas höherer Temperatur übergehende, soll demnächst hinsichtlich ihres Verhaltens gegen oxydirende Substanzen untersucht werden.

Bei all den vielen Oxydationsversuchen, welche ich über dieses Terpen des Copaivabalsamöls (252—254°) angestellt, habe ich mich im Grossen und Ganzen an die von Fittig und Krafft[3]) zur Gewinnung von Terpenylsäure aus Terpentinöl gegebene Vorschrift gehalten; nach derselben kommen auf 100 g Terpen 800 g chromsaures Kalium und 1200 g conc. Schwefelsäure, die ihrerseits mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Am besten erhitzt man das Chromsäuregemisch auf dem Sandbade in ca. 6 L fassenden Kolben, die mit langen, gut wirkenden Liebig'schen Kühlern in Verbindung gesetzt sind, und lässt mittelst Tropftrichter ganz allmählich das Oel zufliessen.

---

[1]) Sauer, Gruenling: Ann. Chem. Pharm. 208, 74.

[2]) Gruenling: Beiträge zur Kenntniss der Terpene, Strassburg 1879.

[3]) Fittig u. Krafft: Ann. Chem. Pharm. 208,72.

Anfangs ist die Reaction äusserst heftig und stürmisch; sie bedarf in diesem Stadium der sorgfältigsten Ueberwachung; aber einmal eingeleitet, verläuft sie ruhiger bei ganz gelinder Wärmezufuhr. Ist ungefähr ein Drittel des in Anwendung kommenden Terpens zugelassen, so beginnen sich grünlich-braungefärbte, harzartige Massen und Klumpen abzuscheiden, deren Bildung bei weiterem Zufluss von Oel noch zunimmt. In ungefähr 6 Stunden war alles Oel (100 g) zugegeben worden. Schliesslich wurde der Kolbeninhalt noch so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit intensiv grün gefärbt war und das ausgeschiedene, harzige Product ein mehr weisslich-grünes Aussehen angenommen hatte. Dasselbe, durch Coliren von der Mutterlauge getrennt, stellt nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ein hellgrün gefärbtes Pulver dar, welches, wie einige Vorversuche gelehrt haben, das Chromsalz einer starken, noch nicht näher untersuchten Säure ist. Ueber die Natur dieser Säure, von der mir ganz beträchtliche Mengen zur Verfügung stehen, hoffe ich in kurzer Zeit Aufschluss geben zu können.

Die Verarbeitung der Mutterlauge bietet keine Schwierigkeiten weiter dar; nach dem Verdampfen eines Theils der Essigsäure und des etwa unoxydirt gebliebenen Terpens lässt sich ihr leicht durch Extraction mit Aether ein dicker, stark nach Essigsäure riechender Syrup entziehen, aus welchem sich nach völliger Entfernung der Essigsäure bei längerem Verweilen im Eisschrank feine Kryställchen abscheiden. Durch starkes Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreit, stellen sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser grünlich-weisse, prismatische Krystalle dar, die in ihrem Habitus der Terpenylsäure ähneln. Dass es sich aber hier um eine von dieser völlig verschiedene Säure handelt, eine Säure der Formel $C_6H_{10}O_4$, haben gemeinschaftlich mit Hrn. stud. P. Englaender ausgeführte Versuche gelehrt.

Die Menge der neuen Säure, welche man auf diese Weise erhält, ist nur sehr gering; sie beträgt höchstens $1^1/_2 - 2$ pCt. vom Gewicht des angewandten Terpens.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Fittig, für die grosse Liberalität, durch welche er mir die Ausführung dieser lange Zeit in seinem Laboratorium fortgesetzten Oxydationsversuche ermöglicht hat, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank abzustatten.

Strassburg, im Juli 1885.

625. S. Levy und P. Englaender: Ueber Dimethylbernsteinsäure, ein Oxydationsproduct des Copaivabalsamöls.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.]

(Eingegangen am 4. December.)

Die nach der vorstehenden Methode bei der Oxydation des Copaivabalsamöls gewonnene Säure besass selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser noch einen geringen Stich ins Grüne. Behufs ihrer Reinigung wurde sie in das gut charakterisirte Baryumsalz verwandelt und aus diesem wieder mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Durch Extraction mit Aether der salzsauren Lösung entzogen, bleibt sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels vollkommen farblos und rein zurück. Sie ist, wie aus den Analysen hervorgeht, nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	49.31	48.97	48.96	pCt.
H	6.85	6.84	7.17	»

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet sie wasserhelle, glänzende, kurzprismatische Krystalle, die nach Messungen des Hrn. Dr. Liweh in Strassburg dem asymmetrischen System angehören; dieselben schmelzen bei 139 bis 140° und zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur. Wie von Wasser (besonders heissem) wird sie auch von Alkohol und Aether leicht aufgenommen, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist sie schwer löslich.

Die Analyse einer Anzahl ihrer Salze und ihres Aethyläthers haben ergeben, dass sie zweibasisch ist.

Ihr Baryumsalz, durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt in kleinen, rectangulären Blättchen und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

	Berechnet für $C_6H_8O_4Ba$	Gefunden
Ba	48.75	48.78 pCt.

Chlorcalcium scheidet aus der nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes schon nach mehrstündigem Stehen das in feinen Nädelchen krystallisirende Calciumsalz ab. Rascher erfolgt die Abscheidung beim Erwärmen der Flüssigkeit. Das einmal ausgefallene Salz ist in kaltem Wasser sowohl wie in heissem nur wenig löslich.

Das Silbersalz $C_6H_8O_4Ag_2$ bildet ein weisses, äusserst lichtbeständiges Pulver, welches in heissem wie in kaltem Wasser schwer

löslich ist; erst bei längerem Kochen mit Wasser wird es verändert, indem es sich gelb bis gelbbraun färbt.

Zur Analyse wurde es bei 100⁰ getrocknet.

	Berechnet für $C_6H_8O_4Ag_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	20.00	20.15	20.30	—	—	pCt.
H	2.2	2.30	2.49	—	—	»
Ag	60.00	60.03	—	59.83	49.57	»

Der Diäthyläther, $C_{10}H_{18}O_4$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure bei 0^0 bis zur völligen Sättigung erhalten, bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, salveiartig riechende Flüssigkeit, die vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 215^0 übergeht und in einer Kältemischung bei -20^0 noch nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Ihr specifisches Gewicht wurde bei 16.6^0 C. zu 0.997 gefunden.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden I.	II.
C	59.40	59.02	59.02 pCt.
H	8.91	8.89	9.11 »

Eine Dampfdichtebestimmung, nach dem Verfahren von V. Meyer in Benzoësäureamyläther und in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, gab Zahlen, die für die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ annähernd passen.

Anhydrid der Säure, $C_6H_8O_3$.

Wird die gut getrocknete Säure in einer kleinen Destillirkugel vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie alsbald, die kälteren Theile des Gefässes beschlagen sich mit Wassertröpfchen, nach deren Entfernung bei weiterem Erhitzen zwischen 217 bis 219^0 ein völlig farbloses Oel übergeht. Dasselbe wurde noch einmal destillirt und siedet dann constant bei 219 bis 220^0. Im Exsiccator erstarrt es schon nach kurzer Zeit zu einer schönen, völlig farblosen Krystallmasse, die bei 29^0 schmilzt und nach der Analyse das Anhydrid $C_6H_8O_3$ unserer Säure darstellt.

	Berechnet für $C_6H_8O_3$	Gefunden I.	II.
C	56.25	55.92	56.20 pCt.
H	6.25	6.38	6.17 »

In Berührung mit Wasser regenerirt es ganz glatt die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 139 bis 140^0.

Das Imid der Säure, $C_6H_9NO_2$, durch Einleiten von wohlgetrocknetem Ammoniak in das anfangs schwach erwärmte Anhydrid

erhalten, bildet grosse, prächtig krystallisirte, glimmerartige Blätter mit perlmutterglänzender Oberfläche. Dieselben schmelzen bei 105 bis 107°, krystallisiren gut aus Wasser und sind darin leichter löslich als in Chloroform und Aether.

Ueber diese von uns so dargestellte Säure der Formel $C_6H_{10}O_4$ und des Schmelzpunktes 139—140°, welche in ihrem ganzen chemischen Verhalten sich eng an die Bernsteinsäure anschliesst, liegen bereits einige Mittheilungen in der Literatur vor.

Zunächst, vor ungefähr 4 Jahren, erwähnt sie Pinner[1]), der sie im Laufe seiner schönen Untersuchungen über »Condensation von Aceton« durch Oxydation von Mesitylsäure, $C_8H_{13}NO_3$, erhalten und dabei zuerst in Form ihres Imids unter Händen gehabt hat. Die von uns gewonnene Säure stimmt in ihren Eigenschaften und Reactionen mit den von diesem Forscher gemachten Angaben vollkommen überein, so dass über die Identität beider Substanzen wohl kein Zweifel herrschen dürfte.

In neuester Zeit, fast gleichzeitig mit uns, hat sie dann R. Leuckart[2]) allerdings auf ganz anderem Wege aufgefunden, nämlich durch Zersetzen des beim Zusammenbringen von Bromisobuttersäureäther und Natriummalonsäureäther entstehenden Isobutenyltricarbonsäureäthers mittelst Salzsäure:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CBr-COOC_2H_5 + CHNa\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$= NaBr + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-COOC_2H_5 \quad \text{mit} \quad \begin{matrix}|\\ CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Seine synthetisch dargestellte Säure verhält sich der unserigen analog und zeigt, so viel aus seinen bisherigen Mittheilungen[3]) hervorgeht, alle von uns beschriebenen Eigenschaften. In Folge dieser ihrer synthetischen Bildungsweise muss sie als Dimethylbernsteinsäure und zwar als asymmetrische, $\begin{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{matrix}$, angesprochen werden; und als solche hat sie auch Pinner schon aufgefasst.

Der Nachweis über die Identität resp. Nichtidentität unserer Säure mit der von Ladenburg[4]) bei der Oxydation von Tropilen, $C_7H_{10}O$,

[1]) Pinner, diese Berichte XIV, 1070 und XV, 582.

[2]) Leuckart, diese Berichte XVIII, 2344.

[3]) Nach R. Leuckart liegt der Schmelzpunkt der synthetisch dargestellten Säure bei 138—139°; sie krystallisirt in in Wasser leicht löslichen Prismen und geht gegen 180° unter Wasserabgabe in ein Anhydrid über.

[4]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 217, 141.

mit Salpetersäure gewonnenen ($C_6H_{10}O_4$, Schmp. 142—143^0), wird sich am ehesten erbringen lassen durch eine vergleichende krystallographische Untersuchung ihrer Ammoniumsalze, da der Bericht Ladenburg's diesbezüglich genaue Messungen enthält.

Die ausführliche Mittheilung über diese Untersuchung werden wir in Kurzem an anderer Stelle folgen lassen.

Genf, im November 1885.

Nächste Sitzung: Montag, 14. December 1885, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 14. December 1885.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende legt eine schöne Sammlung von Platinpräparaten aus der Platinschmelze von Hrn. G. Siebert in Hanau vor. Es sind 30 Präparate, hauptsächlich Doppelsalze der Chloride und Cyanverbindungen des Platins mit den entsprechenden Verbindungen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, unter denen sich Kaliumplatinrhodanid, Kaliumlithiumplatincyanür, Kaliumnatriumplatincyanür, Magnesiumplatincyanür und Strontiumplatincyanür durch ihre schöne Krystallisation besonders auszeichnen.

Ferner macht der Vorsitzende auf einige Quecksilbererze aufmerksam, die ihm von Hrn. Prof. Losanitsch aus Belgrad zugegangen sind. Sie entstammen der Grube Avala in der Nähe von Belgrad, aus welcher, wie Hr. Losanitsch mittheilt, seit dem Sommer dieses Jahres das Quecksilber hüttenmännisch gewonnen wird. Besonderes Interesse beanspruchen unter den vorliegenden Stücken das neue Mineral Avalit, dessen Analyse von Hrn. Losanitsch in diesen Berichten XVII, 1774 veröffentlicht ist, und das seltene Quecksilberhornerz.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Jn. Ratnaselacharia, Secunderabad, Deccan [India];
Julius Wertheimer, St. Helens;
Dr. John J. Wing, Cambridge, Mass., U. S. A.;
Alexander S. Astafieff, Teikowo;
Franz Muhlert, W. Bradley, } Göttingen;
Helen. C. D. Abbott, Philadelphia, Pa.;
Paul Engländer, Paul Juillard, Gustaf Bernhardt, Eugen Kling, Louis Duparc, } Genf. Ecole de Chimie;

Prof. James M. Crafts, Paris;
K. H. M. van der Zande, Leiden;
Friedrich Lau, Wilh. Deike, Friedr. Kobbe, Bernhard Schultz, Rostock;
Martin Irmisch, Berlin;
Köhler, Assistent, Berlin;
Friedrich Mayer, Wense, Charlottenburg;
Otto Salomon, Berlin;
Eugen Alfred Oppelt, Charlottenburg;
Louis H. Schubart, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Adolf Lehmann, mag. pharm., Irinenskaja ulitza, Haus Andrejeff in Moskau (durch Ferd. Tiemann und M. Ruhtenberg);

Emanuel Reinisch, Prof. d. Chem. a. d. II. deutsch. Staats-Oberrealschule, Carl Lepéz, k. k. Assist. a. d. techn. Hochschule, Prag (durch J. F. Holtz und W. Gintl);

J. T. Leon, University College, London (durch R. T. Plimpton und H. Forster Morley);

Jakob Stern, A. Dietzel, O. Pauli, J. A. Leon, W. H. Dixon, F. Cjirmann, Strassburg, chem. Univers.-Laboratorium (durch R. Fittig und L. Wolff);

Louis Weibel, Petersgasse 26, Basel (durch J. Piccard und R. Nietzki);

Martin Kiliani, Berlin, Invalidenstr. 105 (durch A. Lange und F. Regelsberger);

Willy Marckwald, Berlin, Wilhelmstr. 139 (durch S. Gabriel und A. Wohl);

G. Grassi Cristaldi, Istituto chimico, Roma (durch G. Ciamician und P. Magnaghi);

Hermann Müller,
Karl Wehsarg,
Tshacher,
H. Oppenheimer,
P. C. Freer,
Eduard Brömme,
} München (durch Th. Curtius und H. v. Pechmann);

Franz Eisele,
Johann Lang,
Karl Meyer,
Gustav Pollitz,
Conrad Scharf,
Albert Kayser,
Alexander Eibner,
Johannes Weinberg,
Alfred Hasterlik,
Robert Moscheles,
Karl Schmid,
Leon Epell,
Heinrich Melchior,
Salomon Schulhöfer,
Zygmund Baukiewicz,
Gustav Meister-Ernst,
Wilhelm Bulach,
Adolf Blumke,
} K. b. technische Hochschule München (durch W. v. Miller, W. Merz, J. Plöchl u. s. w.);

Rudolf Nemnich, Univers.-Labor. Basel (durch R. Nietzki und Th. Benckiser);

Carl Schleich,
Hermann Alt,
} chem. Univers.-Labor. Tübingen (durch L. Meyer und K. Seubert);

Arthur Warrington, Göttingen, Bahnhofstr. 3 (durch V. Meyer und L. Gattermann);

Pierre Journayre, St. Denis, 11 rue des Poissonniers (durch Ch. de la Harpe und Jos. Koechlin);

Oscar Pampel, Göttingen, Geismarchaussée 18 (durch V. Meyer und K. Buchka);

R. Habrich, Braunschweig, Karlsstr. 69 (durch R. Otto und H. Beckurts);

Dr. Josef Messinger,
Eduard Lang,
Richard Koreff,
} Zürich, chem. Labor. d. Polytechn. (durch A. Hantzsch und F. P. Treadwell);

Dr. A. G. Palmer, Swarthmore College, Delaware Co. Pa. (durch I. Remsen und H. N. Morse);

Dr. Max Seidl in Schönberg [Mähren]
Julius Wladika, techn. Hochschule, Wien,
} (durch Ferd. Tiemann und A. Bauer);

C. S. Palmer, W. H. Emerson, R. N. Brackelt, C. W. Hayes, John Hopkins University, Baltimore, Md. (durch I. Remsen und H. N. Morse);

Wilhelm Heraeus, Berlin, Kurzestr. 8, Leopold Spiegel, Berlin, An der Schleuse 12, (durch B. Proskauer und A. Baessler);

Dr. von Lepel-Wieck in Wieck bei Gützkow (Neuvorpommern) (durch C. Liebermann und S. Kleemann);

Leon Drecki, J. von Sutkowski, techn. Hochschule, organ. Labor., Charlottenburg (durch C. Liebermann und St. von Kostanecki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

81. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales, for 1884; Vol. XVIII. Sydney 1885.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. 10. No. 2. Prag.
144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia. No. 5. Milano.
402. Comité international. Travaux et mémoire du bureau international des poids et mesures. Tome IV. Paris 1885.
1818. Daccomo, G. Intorno all' azione della luce sul jodoformio.
1819. Genth, F. A. Contributions to mineralogy.
1820. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.
1821. Pawlewski, Bronisław. Sposoby oceniania wartości nafty. Warszawa 1885.
1822. Bolton, H. Carrington. Index to the literature of Uranium.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
i. V.
W. Will.

Mittheilungen.

626. A. W. Hofmann: Phenylmelamine und ihre Abkömmlinge; normale, Iso- und asymmetrische Verbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DCXVI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

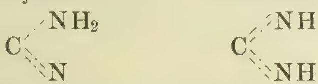
(Eingegangen am 17. November.)

Aus Untersuchungen, welche wir, Hr. Peter Claësson [1]) und ich [2]), unabhängig von einander, und theilweise unter Anwendung verschiedener Hülfsmittel ausgeführt haben, erhellt unzweifelhaft, dass es zwei Klassen alkylirter Melamine giebt, von denen die eine, die der normalen Alkylmelamine, sich dem wohlbekannten normalen Amidmelamin unterordnet, während die andere, die der alkylirten Isomelamine einem hypothetischen Imidmelamin entspricht.

Mit der Erkenntniss dieser beiden Klassen treten weitere Gruppen von Verbindungen in Sicht, welche gleichzeitig beiden Klassen angehören.

Das bekannte Amidmelamin sowohl als die hypothetische Imidverbindung lassen sich auf Cyanamide beziehen, das erstere auf das bekannte normale Cyanamid, das letztere auf ein noch unbekanntes Isocyanamid, welches man zum Unterschiede Carbodiimid genannt hat:

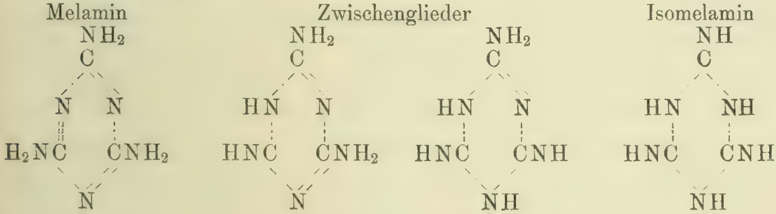
Cyanamid Carbodiimid



Indem sich 3 Mol. Cyanamid associiren, entsteht das altbekannte normale Melamin, durch Association von 3 Mol. Carbodiimid würde ein Isomelamin entstehen, welches wir allerdings nur in seinen Abkömmlingen kennen.

Sollten sich nun — diese Frage scheint nahe zu liegen — nicht auch Molecule von Cyanamid mit Moleculen von Carbodiimid associiren können, um gemischte Melamine, theils Amid-, theils Imidkörper zu erzeugen? Die Constitution dieser Mischlinge würde aus folgendem Diagramm erhellen:

Melamin Zwischenglieder Isomelamin



---

[1]) Claësson, diese Berichte XVIII [R.], 197.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2755.

Das erste Zwischenglied kann man sich durch Association von 2 Mol. Cyanamid mit 1 Mol. Carbodiimid, das zweite durch Aneinanderlagerung von 1 Mol. Cyanamid und 2 Mol. Carbodiimid entstanden denken.

Da indessen das Isomelamin als solches unbekannt ist, so durfte man kaum erwarten, dass sich diese Zwischenglieder selber alsbald würden darstellen lassen, wohl aber schien es nicht unwahrscheinlich, dass man ihnen — gerade so wie dem Isomelamin — in ihren Abkömmlingen begegnen werde.

In der That bin ich bei Wiederaufnahme älterer Untersuchungen über phenylirte Isomelamine, zu denen ich durch Studien über das Verhalten des Sulfocyanursäureäthers und des Cyanurchlorids zu Aminen veranlasst wurde, auf Verbindungen gestossen, welche sich von dem zweiten der in dem vorstehenden Diagramm verzeichneten Zwischenglieder ableiten.

Es sei mir gestattet, zunächst noch einige Beobachtungen über die phenylirten Endglieder der Reihe mitzutheilen.

Normales Triphenylmelamin. Dass sich diese Verbindung durch die Einwirkung des Anilins sowohl auf den Sulfocyanursäuremethyläther als auch auf das Cyanurchlorid erhalten lasse, ist bereits früher erwähnt worden.[1])

Die Wechselwirkung zwischen Anilin und dem Methyläther erfolgt ziemlich langsam, zumal, wenn man die beiden Substanzen am Rückflusskühler mit einander erhitzt. Es entwickelt sich alsbald Methylmercaptan, aber selbst nach 12 bis 15 Stunden langem Kochen enthält der Rückstand noch viel Schwefel und besteht alsdann aus einem Gemenge der schwefelhaltigen Zwischenproducte, welche man krystallisirt erhalten kann, deren Reindarstellung aber nicht versucht worden ist.

Schneller vollzieht sich die Reaction, wenn man die Mischung der beiden Verbindungen im Einschlussrohr auf 250—300^0 erhitzt, obwohl auch in diesem Falle zur Vollendung der Reaction immer noch ein voller Tag erforderlich ist. Die Röhre, aus welcher beim Oeffnen Methylmercaptan in Strömen entweicht, enthält alsdann ein dickflüssiges Oel, welches mit Alkohol ausgespült wird. Man versetzt die Flüssigkeit mit Wasser und Salzsäure, erwärmt längere Zeit zur Entfernung des Alkohols und giesst die wässerige Lösung, welche viel salzsaures Anilin enthält, von dem ungelöst bleibenden gelben Harze ab. Letzteres besteht zum grossen Theile aus Triphenylmelamin, allein noch mit harzigen Substanzen verunreinigt. Zur Reinigung wird die Masse von neuem in siedendem Alkohol gelöst und der

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 1780.

Lösung heisse Salzsäure (nicht Wasser) zugefügt, bis sie anfängt sich zu trüben; beim Erkalten scheiden sich hübsche gelbe Nadeln ab; hätte man Wasser angewendet, so würde man ein noch stark verunreinigtes Product erhalten haben. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus mit Salzsäure versetztem Alkohol werden die gelben Krystalle schnell völlig farblos und von dem constant bleibenden Schmelzpunkte 228° gewonnen. Das normale Triphenylmelamin verbindet sich nicht mehr mit Salzsäure; selbst aus stark salzsäurehaltigen Flüssigkeiten scheidet sich stets die freie Base aus.

Viel bequemer gewinnt man das Triphenylmelamin durch Einwirkung von Anilin auf Cyanurchlorid. Beide Substanzen reagiren unter beträchtlicher Wärmeentwickelung auf einander; nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, welche den Ueberschuss von Anilin hinwegnimmt und die triphenylirte Substanz als eine starre Masse zurücklässt. Ein oder zwei Krystallisationen aus siedendem Alkohol, dem man bis zur Trübung heisses Wasser zusetzt, liefert den Körper alsbald im Zustande der Reinheit.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:

$$(C \equiv N)_3(NHC_6H_5)_3 = C_{21}H_{18}N_6$$

	Theorie		Versuch	
C_{21}	252	71.19	71.34	—
H_{18}	18	5.08	5.46	—
N_6	84	23.73	—	23.94
	354			

Mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, spaltet sich das normale Triphenylmelamin in Anilin und Cyanursäure.

Lässt man Cyanurchlorid, statt auf Anilin, auf Diphenylamin einwirken, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung

Hexaphenylmelamin, welches, obwohl es nicht eigentlich in den Rahmen der vorliegenden Arbeit hineingehört, an dieser Stelle kurz beschrieben werden soll. Man entfernt durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser das gebildete Chlorhydrat des Diphenylamins und überschüssiges Diphenylamin; der Rückstand erweist sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn unlöslich, lässt sich aber aus siedendem Nitrobenzol bequem umkrystallisiren. Beim Erkalten scheiden sich schön ausgebildete rhombische Tafeln aus, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Die Zusammensetzung der Verbindung

$$(C \equiv N)_3[N(C_6H_5)_2]_3$$

wurde durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt. Die Theorie verlangt 14.43 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 15.15 pCt.

Das normale Hexaphenylmelamin verbindet sich ebensowenig wie die triphenylirte Verbindung mit Salzsäure; wird sie, mit Salzsäure

eingeschlossen, auf 200° erhitzt, so spaltet sie sich in Diphenylamin und Cyanursäure.

Phenylcyanamid und seine Abkömmlinge.

Phenylcyanamid. Ueber diese Verbindung habe ich der Gesellschaft bereits vor Jahren kurz berichtet[1]); gelegentlich der Versuche über das normale Triphenylmelamin ist sie von Neuem nach dem früher eingeschlagenen Verfahren, — Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs, — aber in grösserem Maassstabe dargestellt worden, wodurch einerseits sich ihre Eigenschaften genauer als früher ermitteln liessen, andererseits mehrfach Erscheinungen wahrgenommen wurden, welche der Beobachtung ehedem entgangen waren.

Bezüglich der Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs hatten meine Versuche gelehrt, dass diese Verbindung bei der Behandlung mit Bleioxyd 1 Mol. Schwefelwasserstoff verliert und zunächst in Phenylcyanamid übergeht, dass sich letzteres aber bald in eine trimoleculare Verbindung, in Triphenylmelamin, umwandelt, welches unter dem Einflusse der Säuren schliesslich Phenylcyanurat liefert. Ich hatte ferner ermittelt, dass das von Cahours und Cloëz [2]) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin erhaltene Phenylcyanamid mit dem aus Monophenylsulfoharnstoff gewonnenen identisch ist und dieselben Umbildungsproducte liefert. Die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs ist seitdem Gegenstand von Versuchen Rathke's [3]) gewesen, welcher gezeigt hat, dass die geschwefelten Harnstoffe leicht löslich in Alkalien sind, und dass man daher die Entschwefelung besser in alkalischer Lösung vornimmt, wodurch namentlich das Phenylcyanamid sich mit Leichtigkeit in reinem Zustande gewinnen lässt.

Meine Versuche bestätigen die von Rathke mitgetheilten Erfahrungen, und ich habe seitdem in der That, wenn es sich um die Darstellung reinen Phenylcyanamids handelte, stets nach seinen Angaben gearbeitet, mit dem einzigen Unterschiede, dass statt Bleioxyd eine Lösung von Bleiacetat in Anwendung gebracht wurde. 15 g Monophenylsulfoharnstoff, 25 g Kalihydrat, 50 g Bleiacetat und $^1/_4$ L Wasser sind empfehlenswerthe Verhältnisse. Die Flüssigkeit wird 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt und alsdann von dem Bleisulfid abfiltrirt. Auf Zusatz von Essigsäure zu der noch heissen Lösung fällt das Amid als Oel aus, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Man braucht in der Regel nur mit Wasser zu waschen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um

[1]) Hofmann, diese Berichte III, 267.

[2]) Cahours und Cloëz, Lieb. Ann. XL, 91.

[3]) Rathke, diese Berichte XII, 773.

eine reine Verbindung vor sich zu haben. Enthielte die so gewonnene Krystallmasse, wie es bisweilen vorkommt, noch etwas Blei, so würde man sie zweckmässig nochmals, diesmal aber in Ammoniak, auflösen und die filtrirte Lösung von Neuem mit Essigsäure fällen. Man darf die Essigsäure nicht in grossem Ueberschusse anwenden, weil sich sonst das Phenylcyanamid wieder auflöst. Durch längere Berührung mit Essigsäure, zumal bei höherer Temperatur, wird es zunächst unter Aufnahme der Elemente von 1 Molecul Wasser in Monophenylharnstoff verwandelt,

$$(C \equiv N)NHC_6H_5 + H_2O = CO\langle\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix},$$

welcher alsdann bei weiterer Einwirkung des Wassers in Diphenylharnstoff, Ammoniak und Kohlensäure übergeht:

$$2\left[CO\langle\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right] + H_2O = CO\langle\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_3 + CO_2.$$

Die durch Lösung in Alkali und Fällen mit Säure gereinigte Substanz ist geruchlos; der Geschmack ist süss und brennend, von der furchtbaren Bitterkeit des Sulfoharnstoffs, aus dem sie entsteht, ist nichts mehr wahrzunehmen. Das reine Phenylcyanamid schmilzt constant bei 47°; ich hatte früher für ein minder reines den Schmelzpunkt 36° beobachtet. Die bei 47° schmelzende Verbindung ist, wie Rathke gefunden hat, wasserhaltig. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Phenylcyanamids scheint viel niedriger zu sein, jedenfalls verflüssigen sich die Krystalle vorübergehend im Exsiccator. Setzt man im Exsiccator flüssig gewordene Substanz der Luft aus, so bildet sich, wie Rathke bereits beobachtet hat, durch Wasseranziehung wieder das krystallinische Hydrat. Rathke hat den Wassergehalt der Verbindung nicht bestimmt; derselbe ist aber später von Feuerlein[1]) in einer »vorläufigen Mittheilung« angegeben worden.

Nach seinen Versuchen enthält die Verbindung 3 Mol. Wasser auf 2 Mol. Cyanamid. Bei Wiederholung dieses Versuches wurde eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung beobachtet. Die Krystalle verlieren ihr Wasser im Wasserbade schon nach wenigen Stunden, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe erst nach mehreren Wochen. Der Verlust, welchen die lufttrockenen, bei 47° schmelzenden Krystalle erleiden, betrug im ersten Falle 7.69, 7.38 und 7.09, im zweiten Falle 7.21 pCt. Eine Verbindung von der Formel

$$2C_7H_6N_2 + H_2O$$

enthält 7.08 pCt. Wasser. Zu bemerken ist, dass die untersuchten Proben von drei verschiedenen Darstellungen herrührten. Eine Ver-

[1]) Feuerlein, diese Berichte XII, 1602.

bindung von der Zusammensetzung, welche Feuerlein angiebt, würde nicht weniger als 18.6 pCt. Wasser verloren haben.

Die oben angeführten Wasserbestimmungen zeigen etwas grössere Abweichungen, als man bei solchen Untersuchungen gewöhnlich beobachtet. Sie werden offenbar durch Veränderungen bedingt, welche das wasserhaltige Phenylcyanamid selbst im lufttrocknen Zustande allmählich erleidet. Frisch bereitetes Phenylcyanamid löst sich vollständig sowohl in Natronlauge wie in Ammoniak; ist es aber einige Tage lang aufbewahrt worden, so bleiben bei der Behandlung mit Alkalien weisse, äusserst feine Nadeln zurück, welche obwohl verschieden von dem Phenylcyanamid und seinen Polymeren, dennoch die Zusammensetzung des wasserfreien Phenylcyanamids besitzen. Aus diesem Grunde hat auch eine Analyse des krystallisirten wasserhaltigen Phenylcyanamids nur Annäherungswerthe gegeben, wie aus folgender Zusammenstellung der für die oben gegebene Formel berechneten Werthe mit den Ergebnissen des Versuchs erhellt:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	66.14	67.08
Wasserstoff	5.51	5.27

Platinsalz des Phenylcyanamids. In Salzsäure gelöst und mit starker Platinlösung gemischt, liefert die Base alsbald concentrisch vereinigte Blätter. Man muss indessen die richtige Concentration der Lösungen ausprobiren, sonst werden leicht harzige Niederschläge erhalten, die nur langsam fest werden.

Feuerlein[1]) erwähnt, dass ihm die Darstellung eines normalen Platinsalzes — aus 2 Mol. Phenylcyanamidchlorhydrat und 1 Mol. Platinchlorid bestehend — gelungen sei. Das Platinsalz, welches ich erhielt, hat eine andere und in der That ziemlich ungewöhnliche Zusammensetzung; bei 100⁰ getrocknet enthält es:

$$2\,[(C\equiv N)NHC_6H_5\,.\,2\,HCl]PtCl_4 = C_{14}H_{16}N_4Cl_8Pt$$

	Theorie		Versuch					
C_{14}	168	23.37	23.81	—	—	—	—	—
H_{16}	16	2.23	2.40	—	—	—	—	—
N_4	56	7.79	—	—	—	—	—	—
Cl_8	284	39.53	—	39.01	—	—	—	—
Pt	194.6	27.08	—	—	26.76	26.92	27.04	27.14
	718.6	100.00						

Das Chlor in dem Salz wurde in der Weise bestimmt, dass man zunächst das Platin durch Wasserstoff unter Druck ausfällte. Ich will nicht unbemerkt lassen, dass die salzsaure Lösung, welche man auf

[1]) Feuerlein, a. a. O.

diese Weise gewinnt, kein Phenylcyanamid mehr enthält. Alkali fällt aus dieser Lösung eine krystallinische Substanz, deren Natur vor der Hand unerforscht geblieben ist.

Silbersalz des Phenylcyanamids. Es bildet sich durch Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Phenylcyanamids sowohl in Ammoniak als in Alkohol. In beiden Fällen entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$(C \equiv N)NAg\,C_6H_5,$$

welche 48.00 pCt. Silber verlangt; aus ammoniakalischer Lösung gefällt, gab der Niederschlag 47.48 pCt. Silber, aus alkoholischer erhalten 48.01 pCt. Salzsäure scheidet aus der Verbindung das unveränderte Phenylcyanamid wieder ab. Eine Silberverbindung wird auch bereits von Feuerlein[1]) erwähnt, allein die Formel, welche er dafür aufstellt, scheint durch einen Druckfehler entstanden zu sein.

Triphenylisomelamin. Das Phenylcyanamid polymerisirt sich mit grosser Leichtigkeit, aber stets nur sehr unvollständig. Erhitzt man das krystallisirte, wasserhaltige Amid im Wasserbade, so verflüssigt es sich, wie bereits bemerkt, unter Wasserverlust, aber schon nach Verlauf einer Stunde ist die Flüssigkeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Diese Masse enthält bereits Triphenylisomelamin, dem aber sehr erhebliche Mengen eines amorphen, nicht zum Krystallisiren zu bringenden Körpers beigemengt sind. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol geht der amorphe Körper in Lösung, und es werden schliesslich dicke, wohlausgebildete Krystallnadeln von dem constant bleibenden Schmelzpunkte 185^0 erhalten. Ich[2]) habe den Schmelzpunkt dieser Substanz früher zu 162—163^0 angegeben, welches sich vielleicht dadurch erklärt, dass ich die Verbindung niemals aus reinem Phenylcyanamid, sondern stets durch Abdampfen des directen Entschwefelungsproductes des Monophenylsulfoharnstoffs dargestellt habe. Der höhere Schmelzpunkt, welcher bei meinen neuen Versuchen beobachtet wurde, hat mich veranlasst, die Verbindung auch noch einmal durch die Einwirkung von Bromcyan auf Anilin darzustellen. Das so gewonnene Triphenylisomelamin zeigte genau denselben Schmelzpunkt 185^0. Die triphenylirte Base ist nur wenig löslich in Wasser; bei längerem Kochen mit Wasser erleidet sie eine Zersetzung, indem dieselbe in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung entsteht, welche sich aus dem Phenylcyanamid beim Aufbewahren bildet. In Aether und in Chloroform ist die Base schwerlöslich; das geeignetste Lösungsmittel derselben ist Alkohol.

Das Triphenylisomelamin hat die Zusammensetzung:

$$(C \equiv NC_6H_5)_3(NH)_3 = C_{21}H_{18}N_6$$

---

[1]) Feuerlein, a. a. O.

[2]) Hofmann, diese Berichte III, 267.

	Theorie		Versuch	
C_{21}	252	71.19	70.69	—
H_{18}	18	5.08	5.27	—
N_6	84	23.73	—	24.12
	354	100.00		

Platinsalz des Triphenylisomelamins. Die Base löst sich langsam in kalter, schneller in warmer Salzsäure. Aus der frisch bereiteten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid ein in concentrisch gruppirten, kleinen Nadeln krystallisirendes, in Wasser ziemlich lösliches Platinsalz aus. Der Formel

$$C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . PtCl_4$$

entsprechen 25.48 pCt. Platin; gefunden wurden 25.29, 25.30 und 25.61 pCt. Präparate anderer Darstellung zeigten aber einen erheblich höheren Platingehalt, zwischen 26.32 und 28.40 schwankend; diesen Präparaten war aber, wie später erkannt wurde, bereits durch Zersetzung der Base entstandener Platinsalmiak beigemengt.

Goldsalz des Triphenylisomelamins. Es fällt als kaum krystallinischer Niederschlag, der sich in Alkohol löst und daraus in kleinen, dicken Nadeln krystallisirt.

Bei längerer Berührung mit Säuren oder kurzem Aufsieden mit denselben, erleidet das Triphenylisomelamin eine ähnliche Reihe von Umbildungen, wie sie in der aliphatischen Reihe beobachtet worden sind[1]; an die Stelle der Imidgruppen treten Sauerstoffatome und es wird schliesslich, wenn die Salzsäure bei höherer Temperatur einwirkt, Triphenylisocyanurat gebildet:

$(C{=}NC_6H_5)_3(NH)_3$	$(C{=}NC_6H_5)_3(NH)_2O$	$(C{=}NC_6H_5)_3(NH)O_2$	$(C{=}NC_6H_5)_3O_3$
Triphenyl-isomelamin	Zwischenglieder		Triphenyl-isocyanurat.

Von den beiden Zwischengliedern ist indessen, gerade so wie in der aliphatischen Reihe, nur das zweite im Zustande der Reinheit erhalten worden. Löst man Triphenylisomelamin durch längeres Umrühren in verdünnter, kalter Salzsäure, so scheidet sich aus der Lösung nach einiger Zeit eine weisse, krystallinische Substanz aus, während die Mutterlauge reichliche Mengen von Salmiak enthält. Diese Krystalle geben sich im Wesentlichen als

Erstes Zwischenglied zu erkennen; sie lösen sich noch, aber nur unvollständig, in Wasser und mit jeder Krystallisation werden sie schwerlöslicher, während gleichzeitiges Steigen des Schmelzpunktes beobachtet wird. In einigen dieser Producte wurde, obwohl man sie für chemische Individuen nicht halten konnte, zur Orientirung der

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2780.

Stickstoff bestimmt. Es wurden 19.27, 18.72, 18.48, 18.40 und 18.07 pCt. Stickstoff erhalten. Die Formel

$$(C{=}NC_6H_5)_3(NH)_2O$$

verlangt 19.71 pCt. Stickstoff.

Zweites Zwischenglied. Kocht man das Triphenylisomelamin oder eines der eben erwähnten unreinen Zwischenproducte längere Zeit mit Salzsäure, so wird eine klare Lösung erhalten, aus welcher Alkalien unter Ammoniakentwickelung einen krystallinischen Niederschlag fällen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus heissem Alkohol werden schöne Nadeln gewonnen, welche einen constant bleibenden Schmelzpunkt von 272° zeigen. Die Analyse führte zur Formel

$$(C{=}NC_6H_5)_3(NH)O_2 = C_{21}H_{16}N_4O_2.$$

	Theorie		Versuch		
C_{21}	252	70.79	70.73	—	—
H_{16}	16	4.49	5.08	—	—
N_4	56	15.73	—	16.05	15.83
O_2	32	8.99	—	—	—
	356	100.00			

Das amorphe bei 100° getrocknete Platinsalz hat die Formel

$$2\,[C_{21}H_{16}N_4O_2 . HCl]\,PtCl_4;$$

ber. 17.35, gef. 17.50.

Triphenylisocyanurat. Durch sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure, noch besser aber durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 150°, verwandelt sich das Triphenylisomelamin, so wie die vorstehend beschriebenen, bereits Sauerstoff enthaltenden Abkömmlinge unter Ammoniakbildung in Triphenylisocyanurat. Es zeigen sich also hier genau dieselben Erscheinungen, welche in der aliphatischen Reihe beobachtet wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die durch Kochen mit Salzsäure entstandene Verbindung rein; sie stellt schöne, weisse Nadeln dar, welche in ihrem ganzen Habitus mit dem Cyanurat übereinstimmen, welches ich vor einigen Monaten durch Polymerisation aus dem Phenylcyanat erhalten habe [1]). Nur zeigte sich der Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 275°, während das aus dem Cyanat gewonnene bei 270° schmolz. Durch mehrfache Umkrystallisation eines noch vorhandenen Präparates stieg indessen auch der Schmelzpunkt des durch Polymerisation des Cyanats dargestellten Cyanurats noch etwas, nämlich bis auf 274°, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Der Formel

$$(C{=}NC_6H_5)_3O_3 = C_{21}H_{15}N_3O_3$$

entsprechen folgende Werthe:

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 764.

	Theorie		Versuch	
C_{21}	252	70.58	70.50	—
H_{15}	15	4.20	4.68	—
N_3	42	11.76	—	12.07
O_3	48	13.46	—	—
	357	100.00.		

Asymmetrisches Triphenylmelamin. Bei der wiederholten Darstellung des triphenylirten Isomelamins ist mehrfach von der Isolirung des Phenylcyanamids im reinen Zustande Abstand genommen worden, indem man den Monophenylsulfoharnstoff ohne Alkalizusatz in alkoholischer Lösung direct entschwefelte und die schwefelfreie Lösung behufs Polymerisirung des in derselben enthaltenen Phenylcyanamids wiederholt auf dem Wasserbade eindampfte. Dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen; es entstehen viel harzige Nebenproducte und die Ausbeute an Triphenylisomelamin ist wesentlich geringer als die doch auch nur wenig befriedigende aus reinem Phenylcyanamid. Bei dieser Gelegenheit wurden indessen Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, dass die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs unter gewissen Bedingungen einen ganz anderen Verlauf nimmt, als bisher angenommen wurde. Als man eine Lösung dieses Harnstoffs in 95procentigem Alkohol mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, welches zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen worden war, zur Entschwefelung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht hatte, war nach dem Abdestilliren des Alkohols, wie gewöhnlich, ein harziger Rückstand geblieben. Mit kaltem Alkohol übergossen, ging dieser Rückstand schnell in einen Brei von Krystallen über, welche sich alsbald durch ihre Schwerlöslichkeit unzweideutig von dem Triphenylisomelamin unterschieden. Man bedarf grosser Mengen siedenden Alkohols, um den Körper zu lösen; beim Erkalten der Flüssigkeit fällt aber kaum etwas aus, und man muss den Alkohol verdampfen, um die Verbindung wieder zu gewinnen. Die Reinigung des neuen Körpers gelingt aber leicht, wenn man die mit kaltem Alkohol gewaschenen Krystalle in Chloroform löst, das sie leicht aufnimmt, und die concentrirte Lösung mit Alkohol versetzt. Er scheidet sich alsdann in kleinen, farblosen Nadeln von dem constant bleibenden Schmelzpunkte 217^0 aus. Die so gewonnenen Krystalle sind unlöslich in Wasser und schwer löslich in Aether; sie lösen sich aber sehr leicht in allen Säuren und werden aus diesen Lösungen durch die Alkalien wieder gefällt; auf diese Weise geben sie sich sofort als wohlcharakterisirte Base zu erkennen.

Die Analyse der bei 100^0 getrockneten Krystalle zeigte, dass hier eine den beiden triphenylirten Isomelaminen isomere Verbindung vorlag.

Der Formel

$$C_{21}H_{18}N_6$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_{21}	252	71.19	70.69	—
H_{18}	18	5.08	5.32	—
N_6	84	23.73	—	23.41
	354	100.00.		

Platinsalz. Die Zusammensetzung der Base wurde weiter durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt, welches in kleinen warzenförmigen, sehr schwerlöslichen Krystallen ausfällt. Das Salz enthält 1 Mol. Wasser, welches erst bei 130° entweicht. Der Formel des bei 100° getrockneten wasserhaltigen Salzes

$$C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . PtCl_4 . H_2O$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			
C_{21}	252	32.24	32.21	—	—	—
H_{22}	22	2.81	3.07	—	—	—
N_6	84	10.75	—	10.94	—	—
O	16	2.05	—	—	—	—
Cl_6	213	27.25	—	—	—	—
Pt	194.6	24.90	—	—	25.08	25.00
	781.6	100.00.				

Auf 130° erhitzt verlor das bei 100° getrocknete Salz 2.43 und 2.52 pCt. Wasser; der durch Austritt von 1 Mol. Wasser bedingte Verlust beträgt 2.29 pCt. Das wasserfreie Salz enthält 25.42 pCt. Platin, gefunden wurden 25.22 pCt. Das

Goldsalz der Base fällt als ein amorpher gelber Niederschlag, welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in sternförmig gruppirte Nadeln umwandelt. Für die Formel

$$C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . 2AuCl_3$$

berechnen sich 38.10 pCt. Gold, der Versuch ergab 37.88 pCt.

Die Bildung des beschriebenen dritten Triphenylmelamins ist an Bedingungen gebunden, welche genau eingehalten werden müssen. Es sind viele Versuche gemacht worden, um sie festzustellen. Man erhält die neue Verbindung sicher auf folgende Weise. Die Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs in starkem Alkohol wird mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd bis zur Entschwefelung gekocht, die Lösung alsdann vom Quecksilbersulfid abfiltrirt und längere Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Von Zeit zu Zeit wird der Alkohol abdestillirt und der harzige Rückstand wieder mit dem abdestillirten Alkohol übergossen. Löst er sich klar auf, so muss

der Siedeprocess weiter fortgesetzt werden. Nachgerade aber löst sich dieser Rückstand selbst beim Erwärmen nicht mehr in dem übergegangenen Alkohol, es entsteht eine milchige Flüssigkeit, die sich nur langsam klärt, aus der sich aber schliesslich ein krystallinisches Pulver absetzt. Kocht man jetzt noch etwa eine Stunde, so erhält man beim Erkalten eine erhebliche, aber gleichwohl dem angewandten Monophenylsulfoharnstoff nicht entfernt entsprechende Menge des neuen Körpers, welcher auf die bereits beschriebene Weise gereinigt wird. Um die gesuchte Verbindung zu erzeugen, ist unter allen Umständen Zeit erforderlich. Man darf sich die Mühe nicht verdriessen lassen, 5 bis 8 Stunden anhaltend zu kochen[1]).

Es ist leider nicht gelungen einen klaren Einblick in die Bildungsweise des asymmetrischen Triphenylmelamins zu gewinnen. Der Gedanke lag nahe, dass es wie das Triphenylisomelamin, durch eine besondere Umlagerung aus dem Phenylcyanamid entstehe; allein zwei Tage lang fortgesetztes Kochen einer alkoholischen Lösung von reinem Phenylcyanamid lieferte nur harzige Producte ohne eine Spur der Verbindung. Oder aber es konnte durch Umlagerung aus Triphenylisomelamin gebildet werden; Triphenylisomelamin in alkoholischer Lösung kann aber ebenfalls tagelang gekocht werden, ohne sich zu verändern. Andererseits zeigt der Versuch, dass die Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs unmittelbar nach dem Entschwefeln reichliche Mengen von Phenylcyanamid enthält, und, auf dem Wasserbade eingedampft, alsbald Triphenylisomelamin liefert. Durch fortgesetztes Kochen verschwindet das Phenylcyanamid, die Lösung giebt beim Eindampfen kein Triphenylisomelamin mehr, und erst nach langem, anhaltendem Kochen entsteht endlich die schwerlösliche Base.

Ich habe die Darstellung des neuen Triphenylmelamins etwas eingehender erörtern zu müssen geglaubt, weil sowohl der Monophenylsulfo-

[1]) Unter den vielen Versuchen, welche gemacht worden sind, um eine bequemere Darstellungsweise des asymmetrischen Triphenylmelamins aufzufinden, soll einer nicht unerwähnt bleiben. Die Verbindung, dachte man, würde sich vielleicht durch die Einwirkung gelinder Entwässerungsmittel, wie z. B. des absoluten Alkohols, auf den sauerstoffhaltigen Monophenylharnstoff erzielen lassen. Die Lösung des Monophenylharnstoffs in absolutem Alkohol liefert aber beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 150° nur Phenylurethan und Ammoniak und durch weitere Reaction zwischen diesen beiden Producten Harnstoff, Alkohol und Anilin:

$$CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + C_2H_5OH = CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} + NH_3,$$

$$CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ O\,.\,C_2H_5 \end{cases} + 2NH_3 = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + C_2H_5OH + C_6H_5NH_2.$$

harnstoff als auch insbesondere das Phenylcyanamid etwas Proteusartiges in ihrer Natur besitzen. Durch geringe Modificationen in der Behandlung, die sich oft der Beobachtung entziehen, werden häufig ganz andere Producte, als die erwarteten, gewonnen. So habe ich gelegentlich bei der Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs behufs Darstellung des Phenylcyanamids den Oxyharnstoff von dem Schmelzpunkte 147° erhalten, ohne dass ich im Stande wäre, die Umstände anzugeben, welche seine Bildung in einer neutralen Lösung veranlassten; in essigsaurer Lösung geht, wie oben (S. 3221) gezeigt worden ist, das Phenylcyanamid mit Leichtigkeit in den Oxyharnstoff über. Auch die harzartigen Producte, über deren Natur nichts sicher ermittelt ist, entstehen oft in unliebsam vorwaltender Menge bei der Darstellung sowohl des Triphenylisomelamins, als auch der schwerlöslichen isomeren Base.

Aus dem Gesagten erhellt, dass es weiterer Untersuchungen bedarf, um die Bildungsweise des letztgenannten Körpers klar zu legen. Zu welchen Ergebnissen aber auch diese Untersuchungen führen mögen, soviel ist schon heute unzweifelhaft, dass man es hier mit einem dritten Triphenylmelamin zu thun hat, verschieden von der normalen sowohl als auch von der Isoverbindung, welche in dem Vorstehenden beschrieben worden sind. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich in demselben die Phenylverbindung erblicke, welche dem zweiten der Eingangs dieser Abhandlung angedeuteten Mittelglieder zwischen dem normalen Melamin und dem hypothetischen Isomelamin entspricht und daher als

Asymmetrisches Triphenylmelamin bezeichnet werden darf.

Umwandlungen des asymmetrischen Triphenylmelamins. Die eben angedeutete Auffassung stützt sich auf die Erforschung der Umbildungen, welche die neue Base unter dem Einflusse der Säuren erleidet.

Man durfte mit einiger Zuversicht erwarten, dass dieselbe mit den Elementen des Wassers unter Ammoniakaustritt eine Reihe ähnlicher Abkömmlinge liefern werde, wie das triphenylirte Isomelamin. Diese Erwartung ist auch nicht unerfüllt geblieben, es zeigen sich aber doch auch höchst charakteristische Abweichungen.

Erstes Zwischenglied. Kocht man das asymmetrische Triphenylmelamin einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sich eine Imidgruppe aus demselben ab, an deren Stelle 1 At. Sauerstoff tritt. Noch sicherer erfolgt diese Reaction, wenn man längere Zeit im Einschlussrohr bei 100° digerirt. Wird die Lösung nunmehr mit Alkali versetzt, so entwickelt sich Ammoniak und es fällt eine krystallinische Materie, welche mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt den constant bleibenden Schmelzpunkt 265°

besitzt. Die so entstandene Verbindung zeigte die erwartete Zusammensetzung

$$C_{21}H_{17}N_5O,$$

welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie		Versuch	
C_{21}	252	70.99	70.69	—
H_{17}	17	4.79	5.02	—
N_5	70	19.71	—	19.66
O	16	4.51	—	—
	355	100.00		

Eine weitere Bestätigung derselben lieferte die Analyse des

Goldsalzes der Base. Der amorph fallende Niederschlag löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in büschelförmig vereinigten Blättchen. Die gefundenen Goldprocente 28.63 entsprechen der Verbindung

$$C_{21}H_{17}N_5O \,.\, HCl \,.\, AuCl_3,$$

welche 28.34 pCt. Gold enthält.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das Triphenylisomelamin und die asymmetrische Verbindung ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen. Während sich aus dem triphenylirten Isomelamin, wie oben gezeigt worden ist, die Imidgruppen mit solcher Leichtigkeit durch Sauerstoffatome ersetzen lassen, dass sich erst das zweite Zwischenglied im reinen Zustande fassen lässt, geht die Reaction bei dem asymmetrischen Triphenylmelamin zunächst nicht über das erste Stadium hinaus, und das erste Zwischenglied erweist sich als eine sehr stabile, leicht rein darstellbare Base.

Nicht minder zeigt die weitere Einwirkung der Säuren eine durchschlagende Verschiedenheit beider Körperreihen. Vergeblich hat man versucht aus dem ersten Zwischenglied das zweite darzustellen, welches dem aus dem Triphenylisomelamin erhaltenen isomer sein würde, selbst bei andauerndem Kochen mit Salzsäure wird dieser Zwischenkörper nicht angegriffen, erhitzt man ihn aber im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang auf 150^0, so geht die Reaction alsbald über das zweite Zwischenglied hinweg, und es wird eine wohlcharakterisirte, gut krystallisirende Säure gebildet; während sich gleichzeitig Ammoniak und Anilin aus der Verbindung loslösen. Diese Säure könnte vielleicht mit dem Namen

Diphenylirte Orthoisocyanursäure bezeichnet werden. Um die neue Säure in etwas erheblicher Menge zu beschaffen, wird man begreiflich nicht zunächst den Sauerstoffkörper darstellen; zu diesem Behufe genügt es, das asymmetrische Triphenylmelamin direct mit concentrirter Salzsäure auf 150^0 zu erhitzen.

Die neue Säure, welche in Wasser fast unlöslich ist, scheidet sich aus dem Reactionsproducte beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus. Dieselben werden von der sauren Lösung, welche das Ammoniak und Anilin enthält, abfiltrirt und in Ammoniak gelöst, wobei gelegentlich kleine Mengen einer Verunreinigung zurückbleiben. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure, Waschen des krystallinischen Niederschlags mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol werden sternförmig vereinigte Nadeln, auch wohl Blätter erhalten, welche den constant bleibenden Schmelzpunkt 261^0 zeigen. Die Säure ist auch in Aether, indessen schwieriger als in Alkohol, löslich.

Die Analyse der etwas schwer verbrennlichen Substanz führte zu der Formel

$$C_{15}H_{11}N_3O_3.$$

	Theorie		Versuch		
C_{15}	186	64.05	63.56	63.51	—
H_{11}	11	3.91	4.00	4.03	—
N_3	42	14.95	—	—	15.21
O_3	48	17.09	—	—	—
	281	100.00			

Die vorstehende Formel findet in der Analyse eines Silbersalzes unzweideutige Bestätigung.

Behandelt man einen Ueberschuss der Säure mit reinem Natriumhydrat (aus metallischem Natrium dargestellt), so dass noch eine erhebliche Menge der Säure ungelöst bleibt, so erhält man die Lösung eines Natriumsalzes, welches mit Silbernitrat versetzt, einen krystallinischen Niederschlag liefert, der nur noch ausgewaschen zu werden braucht, um das reine Silbersalz darzustellen. Ich habe mich begnügt, das Silber und den Stickstoff in dem Salze zu bestimmen. Der Formel

$$C_{15}H_{10}AgN_3O_3$$

entsprechen 27.83 pCt. Silber und 10.82 pCt. Stickstoff; der Versuch ergab 27.88 pCt. Silber und 10.71 pCt. Stickstoff.

Es wurde begreiflich auch versucht, das Silbersalz aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure zu fällen. Man erhält aber auf diese Weise kein Silber-, sondern ein Argentammoniumsalz, oder richtiger gesagt, dem Silbersalze ist stets etwas Argentammoniumsalz beigemischt. Mit Natriumhydrat übergossen entwickelt dasselbe Ammoniak. Bei der Analyse wurden 26.80, 27.02, 27.05, 27.12 pCt. Silber sowie 12.46 und 12.57 pCt. Stickstoff gefunden; für ein Argentammoniumsalz berechnen sich 26.66 pCt. Silber und 13.82 pCt. Stickstoff. Man hatte es also mit einem Gemenge zu thun.

Die im Vorstehenden beschriebene Säure, deren Namen ich kaum zu wiederholen wage, steht zu dem asymmetrischen Triphenylmelamin

in ähnlicher Beziehung wie die Cyanursäure zu dem triphenylirten normalen, wie das Triphenylisocyanurat zu dem triphenylirten Isomelamin; die drei Substanzen werden aus den isomeren Triphenylmelaminen unter Mitwirkung von 3 Mol. Wasser gebildet.

$$C_{21}H_{18}N_6 + 3\,H_2O = \begin{cases} 3\,C_6H_7N + \qquad\qquad C_3H_3N_3O_3 & \text{Cyanursäure} \\ \qquad\qquad 3\,H_3N + C_{21}H_{15}N_3O_3 & \text{Isocyanurat} \\ C_6H_7N + 2\,H_3N + C_{15}H_{11}N_3O_3 & \text{Neue Säure.} \end{cases}$$

Wird die neue Säure mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 280° erhitzt, so zerfällt sie unter Mitwirkung von weiteren 3 Mol. Wasser in Anilin, Ammoniak und Kohlensäure.

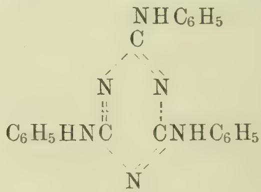
$$C_{15}H_{11}N_3O_3 + 3\,H_2O = 2\,C_6H_7N + NH_3 + 3\,CO_2.$$

Die Cyanursäure sowohl wie das Triphenylisocyanurat leisten dem Wasser kräftigeren Widerstand; man kann sie mit Salzsäure lange Zeit einer sehr hohen Temperatur unterwerfen, ohne dass sie sich zerlegen. Mit Alkali geschmolzen, setzen sich aber beide ebenfalls mit 3 Mol. Wasser um, indem erstere in Ammoniak und Kohlensäure, letzteres in Anilin und Kohlensäure übergeht.

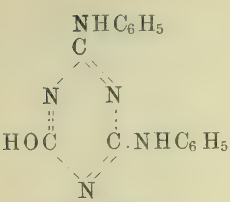
Cyanursäure, Isocyanurat und neue Säure sind, wie im Vorstehenden bereits gezeigt worden ist, nicht die directen Umbildungsproducte der drei phenylirten Melamine; die drei Wassermolecule wirken, eines nach dem anderen, und es entstehen je zwei Zwischenglieder. Die aus dem normalen Triphenylmelamin entstehenden Zwischenglieder sind bis jetzt kaum untersucht worden, indessen hat offenbar schon Laurent[1]) eines derselben in Händen gehabt, als er das directe Product der Einwirkung des Cyanurchlorids auf Anilin, nämlich die Verbindung $(C\equiv N)_3(NHC_6H_5)_2Cl$ mit Alkali behandelte. Die von dem triphenylirten Isomelamin sich ableitenden Mittelglieder sind oben beschrieben; von den zwischen dem asymmetrischen Melamin und der neuen Säure liegenden Gliedern, ist es bisher nur gelungen, das erste zu fassen.

Die Umwandlungen der drei isomeren Triphenylmelamine lassen sich am besten überblicken, wenn wir diese Körper mit ihren Abkömmlingen in Formelbildern wiedergeben.

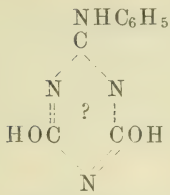
Normale Verbindung und ihre Abkömmlinge.



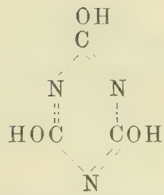
[1]) Laurent, Ann. chim. phys. [3] XXII, 97.



Zwischenglied I

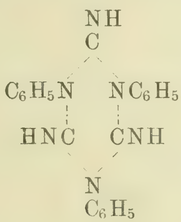


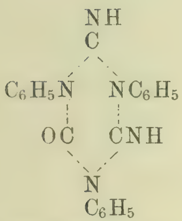
Zwischenglied II



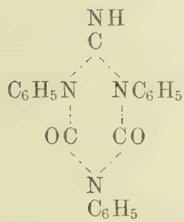
Orthocyanursäure

Isoverbindung und ihre Abkömmlinge.

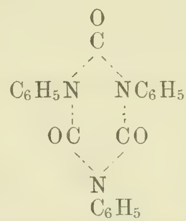




Zwischenglied I

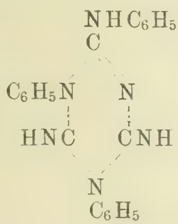


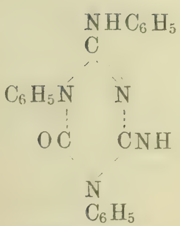
Zwischenglied II



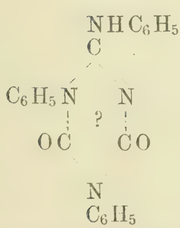
Triphenylisocyanurat

Asymmetrische Verbindung und ihre Abkömmlinge.

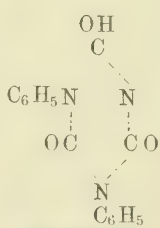




Zwischenglied I



Zwischenglied II



Neue Säure

Bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen über die Phenylmelamine habe ich mich der unausgesetzten, einsichtsvollen Unterstützung des Hrn. Paul Ehestädt zu erfreuen gehabt, für welche ich demselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

627. W. v. Miller und F. Kinkelin: Ueber Parachinaldinacrylsäure.

(Eingegangen am 4. December.)

Bisher ist weder dem Chinolin noch dem Chinaldin der Acrylsäurerest einverleibt worden und doch konnte gerade eine solche Verbindung ein gewisses Interesse bezüglich ihrer Oxydation mit übermangansaurem Kali beanspruchen, insoferne zu erwarten war, dass wie die Zimmtsäure bei dieser Behandlung Benzaldehyd, so Chinaldinacrylsäure einen Chinaldinaldehyd, $C_{10}H_8N-CHO$, geben würde.

Wir haben deshalb eine von den drei Amidozimmtsäuren (vorläufig die *p*-Amidozimmtsäure) der Einwirkung von Paraldehyd und concentrirter Salzsäure unterworfen.

Das salzsaure Salz der *p*-Amidozimmtsäure, welches G. Bender[1]) und S. Gabriel[2]) nur als zähe gelbe Masse erhalten konnten, haben wir uns durch eine passende Abänderung der Reduction des *p*-Nitrozimmtsäureäthylesters in schönen Krystallen und in vorzüglicher Ausbeute verschaffen können.

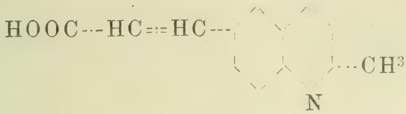
Je 25 g des Esters wurden mit 120 g Zinn gemengt, dann mit so viel Alkohol übergossen, dass auf dem Wasserbade Lösung des Esters eintrat und zu der noch warmen Flüssigkeit 100 g 38 proc. Salzsäure gegeben. Nach Beendigung der stürmischen Reaction wurde warm vom Zinn abgegossen, die Flüssigkeit mit $^3/_4$ L Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat vom gut abgesaugten Schwefelzinn auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Nach 12 stündigem Stehen in der Kälte krystallisirte der grösste Theil der salzsauren *p*-Amidozimmtsäure in schönen Prismen aus. Dieselbe wurde abgesaugt und mit etwas Salzsäure gedeckt. Aus der Mutterlauge konnte noch ein kleiner Theil

[1]) Diese Berichte XIV, 2359.

[2]) Diese Berichte XV, 2229.

der Verbindung gewonnen werden. Die Ausbeute an salzsaurer *p*-Amidozimmtsäure beträgt auf diese Weise 75 pCt. der theoretischen Menge.

Parachinaldinacrylsäure:



Zur Darstellung der *p*-Chinaldinacrylsäure wurden 50 g salzsaure *p*-Amidozimmtsäure, 50 g concentrirte Salzsäure und 40 g Paraldehyd mit einander gemischt und auf dem Wasserbade während zwei Stunden erwärmt. Die resultirende dunkelbraune Flüssigkeit wurde sodann nach dem Verdünnen mit Wasser vom abgeschiedenen Harze abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. Beim Stehen krystallisirte das salzsaure Salz der *p*-Chinaldinacrylsäure in kleinen Nädelchen aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und zur weiteren Reinigung aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute beträgt etwa den dritten Theil der angewandten salzsauren Amidozimmtsäure.

Wird die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit essigsaurem Natron versetzt, so fällt die freie *p*-Chinaldinacrylsäure quantitativ in Form eines krystallinischen Pulvers aus. Um dieselbe analysenrein zu erhalten, krystallisirt man sie am besten aus heissem Alkohol um. Sie fällt daraus in kleinen, concentrisch verwachsenen Nädelchen, die sich zwischen 240—250° unter Schwärzung zersetzen und auch nur theilweise unzersetzt sublimiren. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem. Verdünnte Alkalien lösen sie leicht; verdünnte Säuren schwer, leicht in der Wärme.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.2980 g Substanz gaben 0.7970 g Kohlensäure und 0.1450 g Wasser.

0.3175 g Substanz gaben bei 22° und 722 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$		Gefunden
C	73.24	72.95 pCt.
H	5.17	5.40 »
N	6.57	6.80 »

S a l z s a u r e s S a l z krystallisirt aus heissem, salzsaurem Wasser in schönen, concentrisch verwachsenen Prismen. In Wasser ist das

Salz leicht löslich und fällt auf Zusatz von Salzsäure nahezu vollständig wieder aus. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

0.7770 g Substanz gaben 0.4160 g Chlorsilber.

1.2650 g Substanz gaben 0.0825 g Wasser ab.

Ber. für $(C_{13}H_{11}NO_2HCl) + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.73	6.52 pCt.
HCl	13.65	13.62 »

Salpetersaures Salz. Wenn man das salzsaure Salz mit salpetersaurem Silber versetzt und heiss filtrirt, so fällt aus dem Filtrat das salpetersaure Salz in hübschen Nadeln aus. Dasselbe ist in salpetersäurehaltigem Wasser in der Kälte sehr schwer löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten der heissen Lösung in glasglänzenden farblosen Prismen.

0.3275 g Substanz gaben bei 25° und 718 mm Barometerstand 30 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2NO_3H + H_2O$		Gefunden
N	9.35	9.71 pCt.

Platindoppelsalz. Es fällt sofort in feinen Nädelchen nieder, wenn die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt wird. Aus einer heissen, sehr salzsäurehaltigen verdünnten Platinchloridlösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in breiten, rothgelben Prismen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, das erst bei 200° vollkommen entweicht.

0.8485 g Substanz gaben 0.1900 g Platin.

0.7015 g Substanz gaben 0.1575 g Platin.

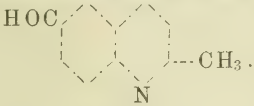
1.1045 g Substanz verloren 0.0420 g Wasser.

0.3545 g Substanz gaben 0.4680 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser.

Berechnet für $(C_{13}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden		
Pt	22.32	22.39	22.45	pCt.
H_2O	4.13	3.82	—	»
C	35.80	36.01	—	»
H	3.22	3.32	—	»

Von den Metallsalzen sind die Alkalisalze in Wasser sehr leicht löslich. Das Calciumsalz fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn das Ammonsalz mit Calciumchlorid versetzt wird. Das Silbersalz ist anfangs gallertartig, beim Erwärmen wird es krystallinisch. Das Kupfersalz ist amorph.

p-Chinaldinaldehyd, $C_{10}H_8NCOH$,



Zur Darstellung dieses Aldehydes wurde das salzsaure Salz der *p*-Chinaldinacrylsäure in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung mit der 50fachen Menge Wasser verdünnt, dann mit der 25fachen Menge Benzol überschichtet und nach dem Abkühlen auf 0° mit einer Lösung des gleichen Gewichts an Permanganat in kleinen Portionen unter fortwährendem Durchschütteln versetzt. Nach Beendigung der Oxydation blieb die Mischung 12 Stunden stehen, worauf die wässerige Lösung herausgehebert und die Emulsion von Benzol, Wasser und Braunstein durch ein Leinwandfilter abgesaugt wurde. Im Filtrat trennte sich das Benzol ab und konnte abgehoben und abdestillirt werden. Es hinterblieb in ziemlicher Reinheit ein prächtig krystallisirender Körper, dessen Eigenschaften keinen Zweifel liessen, dass hier der gesuchte Chinaldinaldehyd vorlag. Die Ausbeute an diesem Körper betrug 70 pCt. der Theorie.

Der Aldehyd wird zur völligen Reinigung am besten aus einem warmen Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel fällt er in gelblich gefärbten Blättern, die bei 106° schmelzen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in Petroleumäther und heissem Wasser. Aus letzterem krystallisirt er in farblosen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Als basischer Aldehyd löst sich die Substanz sehr leicht in Säuren und wird daraus von kohlensaurem Natron in Nadeln unverändert gefällt. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung tritt indess Zersetzung ein.

Die Analyse bestätigte die oben angenommene Zusammensetzung der Verbindung.

0.2415 g Substanz gaben 0.6865 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.

0.2225 g Substanz gaben bei 18° und 717 mm Barometerstand 16.2 mm Stickstoff.

	Ber. für $C_{11}H_9NO$	Gefunden
C	77.19	77.52 pCt.
H	5.27	5.68 »
N	8.19	7.96 »

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure Lösung des Aldehyds mit Platinchlorid versetzt, so krystallisirt beim Stehen das Doppelsalz in orangen Prismen aus. Dieselben lassen sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0.1375 g der wasserfreien Substanz ergaben 0.0355 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_9NOHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.88	25.82 pCt.

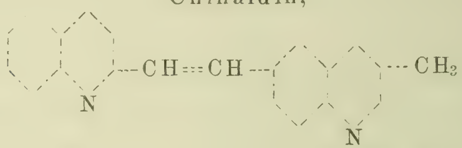
Als Aldehyd documentirt sich der Körper, insofern er ammoniakalische Silberlösung reducirt und eine Phenylhydrazinverbindung bildet.

Phenylhydrazinverbindung. Wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit erwärmt, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in schönen, goldgelben Prismen, die bei 160° schmelzen.

0.2120 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 18° C. und 726 mm Barometerstand 30.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$		Gefunden
N	16.09	15.83 pCt.

Condensationsproduct des Chinaldinaldehyds mit Chinaldin,



Jacobsen und Reimer[1]), sowie Wallach und Wüsten[2]) haben gezeigt, dass Benzaldehyd wie auch Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin in der Weise zusammentreten können, dass der Aldehydsauerstoff mit 2 Wasserstoffatomen des Methyls im Chinaldin als Wasser austritt.

Wenn der Chinaldinaldehyd sich auch bei dieser Reaction dem Benzaldehyd gleich verhielt, so war eine Verbindung obiger Formel zu erwarten.

Diese Verbindung haben wir auch wirklich erhalten und zwar tritt dieselbe als gelber Farbstoff auf.

Es wurden gleiche Mengen von Aldehyd und Chinaldin einige Stunden im Schwefelsäurebade auf 150° erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrte alsbald zu einer gelben, krystallinischen Masse. Um das Condensationsproduct zu isoliren, wurde dasselbe mit Alkohol ausgekocht und das zurückbleibende gelbe Pulver abfiltrirt. Es ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel nahezu unlöslich, leichter löst es sich in höher siedenden Flüssigkeiten, wie Anilin, Phenylhydrazin und Chinaldin u. s. w. Ebenso schwer löslich ist es in Säuren mit Aus-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2602.

[2]) Diese Berichte XVI, 2007.

nahme von concentrirter Essigsäure. In letzterer löst sich der Körper zu einer rothgelben Flüssigkeit, die sich mit Wasser stark verdünnen lässt. Beim Erwärmen dieser Flüssigkeit mit Seide oder bei Zusatz von Ammoniak fällt die Base sofort aus. Zur Reinigung wurde die Substanz in Essigsäure gelöst, die Lösung filtrirt und aus dem verdünnten Filtrat mit Ammoniak gefällt. Sie bildet canariengelbe Flocken, die abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

0.212 g Substanz gaben bei 20° C. uud 725 mm Barometerstand 18 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden
N	9.46	9.31 pCt.

Der Körper schmilzt erst über 300° und ist sehr schwer verbrennlich. Nach seiner Bildungsweise und der Analyse kommt demselben zweifellos die oben angeführte Formel zu. Die Versuche sollen auf die isomeren Amidozimmtsäuren ausgedehnt werden.

Es mag noch angefügt werden, dass nach Versuchen, mit denen Hr. Spady betraut ist, es auch gelungen ist, eine (Py)-Chinolinacrylsäure darzustellen, durch Erhitzen von Chinaldin mit Chloralhydrat und Verseifen mit kohlensaurem Kali. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali ergiebt diese Säure eine krystallisirte Verbindung, die Silber reducirt und eine Phenylhydrazinverbindung giebt und zweifelsohne Chinolin-(Py)-aldehyd ist. Ausführliches hierüber wird demnächst mitgetheilt werden.

München, Laborat. d. k. techn. Hochschule.

628. W. Müller-Erzbach: Ueber den Einfluss des Wasserdampfs auf die Oxydation des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Den von Traube und Dixon mitgetheilten Beobachtungen gegenüber, dass trockener Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur und trockenes Kohlenoxydgas auch in höherer Temperatur durch Sauerstoff nicht oxydirt werden, will ich nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass ich bereits früher (Pogg. Ann. 136, S. 53) den Nachweis geliefert habe, dass die Reductionstemperatur des durch Fällung erhaltenen Eisenoxyds gegen die gewöhnliche von 285° bis 45°, also wesentlich höher liegt, wenn trockener Wasserstoff zur Reduction benutzt wird. Ich trocknete damals den in einer

Glasröhre abgesperrten Wasserstoff durch Clorcalcium, da ich aber später erfahren habe, dass auf diese Weise etwas Wasserdampf übrig bleibt, so ergiebt sich, dass nicht einmal die vollständige Entfernung des Wasserdampfs erforderlich ist, um das Reductionsvermögen des Wasserstoffs abzuschwächen.

Als Eisenglanz neben Chlorcalcium mit Wasserdampf in zugeschmolzenen Röhren über die Reductionstemperatur hinaus erhitzt wurde, zeigten sich nachher beträchtliche Mengen von Wasserstoff rückständig (Pogg. Ann. 133, S. 339). Bei möglichst gleich gehaltener Temperatur und gleicher Länge der Glasröhren betrug der Rest nach 7stündigem Erhitzen durchschnittlich über die Hälfte, nach 17stündigem Erhitzen an 3 Tagen über ein Drittel, nach zusammen 37stündigem Erhitzen an 6 Tagen ungefähr ein Achtel vom Inhalt der Röhre. Eisenhammerschlag, welcher seinen Sauerstoff leichter abgiebt, oxydirte nach einem analogen Versuche in Gegenwart von Chlorcalcium fast allen Wasserstoff, während er bekanntlich unter Mitwirkung des reducirten Eisens ganz feuchten Wasserstoff in grösserer Menge zurücklässt. Die der Oxydation günstige Einwirkung des Wasserdampfs giebt sich demnach in beiden Versuchsreihen, einerseits in der Erniedrigung der Reductionstemperatur wie andererseits in der anfangs viel lebhafteren Oxydation des Wasserstoffs gleichartig zu erkennen. Ob bei dem Versuche mit Eisenglanz auch die Verdünnung des Wasserstoffs von Bedeutung ist, bleibt fraglich, nachdem ich jedoch erfahren, wie langsam das vom Chlorcalcium absorbirte Wasser in das Innere des Salzes eindringt und seine minimale Spannung in einem Gasgemenge animmt, so scheint mir das veränderte Verhalten des Wasserstoffs ganz durch die allmählich immer grössere Abnahme des Wasserdampfs erklärt werden zu können.

Aehnlich wie die Entfernung des Wasserdampfs scheinen Beimengungen von Sauerstoff oder Stickstoff auf das feuchte Wasserstoffgas und von Stickstoff auf feuchtes Kohlenoxydgas einzuwirken, weil sie ebenfalls eine Erhöhung der Reductionstemperatur verursachten. Man müsste demnach den Einfluss des Wasserdampfs demjenigen des Sauerstoffs und Stickstoffs gerade entgegengesetzt ansehen, weil beide sich aufheben, aber es wäre dazu erst das Verhalten eines ganz trockenen Gemenges von Wasserstoff mit Sauerstoff oder mit Stickstoff festzustellen, was bisher nicht geschehen ist.

629. J. M. Lovén: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Sulfodiessigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. December.)

Bei der Analogie, die zwischen der Sulfodiessigsäure[1]) einerseits und der Acetessigsäure andererseits besteht, namentlich durch die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Säureradicale, konnte es auch von Interesse scheinen, das Verhalten der erstgenannten, resp. ihres Aethyläthers gegen salpetrige Säure zu untersuchen. Bekanntlich giebt der Acetessigäther so Isonitrosoacetessigäther oder durch Abspalten von Alkohol und Kohlensäure Isonitrosoaceton. Man konnte somit aus der Sulfodiessigsäure Isonitrosoderivate der Säure selbst oder aber des Dimethylsulfons erwarten.

Zu einer abgekühlten, mässig concentrirten Lösung von 2 Molekülen Natriumnitrit wurde allmählich in kleinen Portionen 1 Molekül krystallisirte Sulfodiessigsäure gegeben. Unter Gasentwickelung und Kälteerzeugung löste sich die Säure. Das Gas war hauptsächlich Kohlensäure. Nach dem Aufhören der mehrere Stunden dauernden Entwickelung, enthielt die Lösung keine Sulfodiessigsäure mehr. Statt dessen war ausser Schwefelsäure in reichlicher Menge Blausäure zugegen, die sich sowohl durch den Geruch als ihre Reactionen erkennen liess. Irgend bemerkbare Mengen einer bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtigen Substanz konnten weder direct noch nach dem vorherigen Ansäuern dem Reactionsgemisch mit Aether entzogen werden.

Das Resultat war ganz dasselbe, als statt der Säure ihr Aethyläther genommen wurde, und übrigens möglichst genau wie bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Acetessigäther nach V. Meyer[2]) verfahren wurde.

Obige scheinbar anormale Reaction lässt sich leicht erklären unter der Voraussetzung, dass primär Diisonitrososulfodiessigsäure entsteht

$$\begin{array}{l} HOCOCH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; SO_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ HOCOCH_2 \end{array} + 2HNO_2 = 2H_2O + \begin{array}{l} HOCOC{=}NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; SO_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ HOCOC{=}NOH \end{array},$$

[1]) Diese Berichte XVII, 2817.

[2]) Diese Berichte X, 2076.

dass sich aber dieses Product sofort in Kohlensäure, Schwefelsäure und Blausäure spaltet:

$$\begin{array}{l} HOCO\,.\,C\!=\!=\!NOH \\ \qquad\quad\;\; \vdots \\ \qquad\quad\;\; SO_2 \qquad = 2CO_2 + H_2SO_4 = 2CNH. \\ \qquad\quad\;\; \vdots \\ HOCO\,.\,C\!=\!=\!NOH \end{array}$$

Vorausgesetzt, dass die Reaction wirklich so verläuft, wie hier angenommen, wäre bei den höheren Homologen der Sulfodiessigsäure ausser Kohlensäure und Schwefelsäure Nitrile resp. ihre Spaltungsproducte zu erwarten. Ich gedenke demnächst darüber zu arbeiten.

---

630. J. M. Lovén: Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction. Synthese einer schwefelsubstituirten Zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem gefunden war, dass aus Sulfonderivaten der Fettsäuren höhere Homologen sich darstellen lassen, konnte es von Interesse scheinen, zu versuchen, ob derartige Synthesen auch mit den durch zweiwerthigen Schwefel substituirten Fettsäuren möglich seien. Ein derartiger Versuch mit Thiodiglycolsäureäther, Natriumäthylat und Jodmethyl gab indessen negatives Resultat. Der Schwefel ist offenbar nicht negativ genug, um Ersetzbarkeit des am angrenzenden Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs herbeizuführen.

Es giebt aber eine andere Synthese, die sich auf die Fettsäuren anwenden lässt, die Perkin'sche, deren Anwendbarkeit auch auf schwefelsubstituirte aliphatische Säuren zu prüfen jetzt nahe lag. In der That habe ich aus Thiodiglycolsäure und Benzaldehyd auf folgende Weise ein schwefelhaltiges Condensationsproduct bekommen.

Je 15 g Thiodiglycolsäure, 20 g Benzaldehyd und 40 g Essigsäureanhydrid wurden zusammen erwärmt, bis sich die Thiodiglycolsäure gelöst hatte. Es wurden jetzt 5—10 g geschmolzenes, aber nicht gepulvertes (um Zusammenballen vorzubeugen), wasserfreies Natriumacetat hinzugesetzt und am Rückflusskühler $^3/_4$—1 Stunde erhitzt. Das Natriumsalz ändert zunächst sein Aussehen, quillt auf und verwandelt sich in undurchsichtige, undeutlich krystallinische Aggregate. Als ich

einmal die Erhitzung in diesem Stadium unterbrach, wurde dieser Körper als thiodiglycolsaures Natrium erkannt. Während der weiteren Erhitzung färbte sich die Masse immer dunkler. Ueber eine Stunde zu erhitzen ist nicht rathsam.

Beim Eingiessen des Kolbeninhalts in Wasser schied sich ein braunes Oel ab, das allmählich zu einem von einem schmierigen Liquidum durchtränkten Krystallkuchen erstarrte. Vom letzteren wurde die wässerige Flüssigkeit abgegossen und die halbfeste Masse auf einen unglasirten Teller gebracht. Das darauf bleibende braungelbe, krystallinische Pulver kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden; doch lässt sich die Substanz so nur schwierig ganz rein erhalten. Zur vollständigen Reinigung wird sie am besten in das Natriumsalz übergeführt, letzteres unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und durch Salzsäure zersetzt.

Der so erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen, blassgelben Nadeln, die nicht unzersetzt schmelzen. Sowohl seiner Entstehung als der Analyse nach, ist er unzweifelhaft als eine schwefelsubstituirte Zimmtsäure:

$$\begin{array}{l} HOCOC = CH . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; S \\ \quad\quad\;\; | \\ HOCOC = CH . C_6H_5 \end{array}$$

aufzufassen.

Analysenresultat:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	IV.	V.	
C	66.26	65.78	65.53	66.35	—	pCt.
H	4.29	4.64	4.73	4.54	—	»
S	9.82	—	—	—	9.50	»
O	19.63	—	—	—	—	»
	100.00					

Die Analysen I, II und IV sind mit Substanz, die aus dem Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gewonnen war, die Analyse III mit aus dem Natriumsalze ausgeschiedener Säure ausgeführt.

Die Säure ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, namentlich heissem. In Aether löst sie sich sehr leicht, schwieriger in Chloroform. Farblos konnte ich den Körper nicht erhalten.

Das Natriumsalz bildet silberglänzende, dünne, an der Luft leicht verwitternde Tafeln. In einer kalten, einigermaassen concentrirten

Sodalösung ist es fast unlöslich. Die Säure wird deshalb von Natriumcarbonat in der Kälte kaum angegriffen.

	Berechnet für $Na_2C_{18}H_{12}SO_4$	Gefunden I.	II.
Na	12.43	12.58	12.60 pCt.

Das Salz war bei 150° getrocknet.

Die Krystallwasserbestimmung ergab (bei 150°):

	Berechnet für $Na_2C_{18}H_{12}SO_4 + 2^1/_2H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	11.84	11.41	11.39 pCt.

Aus der Lösung des Salzes wird die Säure durch Salzsäure oder Essigsäure völlig amorph ausgeschieden, wird aber nach dem Lösen in Alkohol wieder krystallisirt erhalten.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure ein. Ein bromhaltiges Derivat bekam ich indessen durch Erhitzen von 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Brom in Chloroformlösung im geschlossenen Rohr auf 100°. Nach dem Erkalten hatten sich aus der gelblichrothen Chloroformlösung lange, haarfeine, goldgelbe Nadeln und eine kleine Menge einer dunkelrothen, wässerigen Flüssigkeit abgesondert. Beim Oeffnen entwich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff, so dass die Einwirkung keine einfache Addition gewesen war. Die Krystalle wurden abfiltrirt und waren nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol im Aussehen der nicht mit Brom behandelten Säure sehr ähnlich, nur etwas tiefer gelb, grösser und in Alkohol leichter löslich. Aus diesem Lösungsmittel konnte die Substanz in kurzen, schiefen Prismen erhalten werden.

Die Analyse ergab (nach Carius):

	Berechnet für $C_{18}H_{12}Br_2SO_4$	Gefunden
Br	33.06	32.6 pCt.
S	6.6	6.2 »

Der Körper scheint also kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct der schwefelsubstituirten Zimmtsäure zu sein. Es ist noch nicht festgestellt, ob das Brom in die Phenylradicale oder die Seitenketten eingetreten ist, was sich wohl durch eine Oxydation entscheiden lassen wird. Gegen Kaliumpermanganat ist der Körper sehr beständig.

Die Ausbeute an dieser bromhaltigen Substanz ist ziemlich gering, da zugleich eine beträchtliche Menge eines gelben Harzes entsteht, das nach dem Abdampfen der Chloroformlösung zurückbleibt und woraus keine einheitliche Substanz isolirt werden konnte.

Bei der oben beschriebenen Reaction zwischen Thiodiglycolsäure, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ist die Ausbeute

sehr schwankend, wie es scheint hauptsächlich von der angewandten Menge Natriumacetat abhängig. Die für den Verlauf der Reaction günstigste Menge ist nicht genau festgestellt, liegt aber zwischen den angegebenen Grenzen. Nimmt man z. B. ein der Thiodiglycolsäure gleiches Gewicht Natriumacetat, so bekommt man nur wenig Condensationsproduct. Andererseits wurde davon keine Spur erhalten bei Versuchen, die unter übrigens denselben Bedingungen, aber ohne Natriumacetat angestellt wurden.

Was den Verlauf der Reaction betrifft, so wird zunächst, wie oben gesagt, die Essigsäure aus ihrem Natriumsalz durch Thiodiglycolsäure verdrängt. In diesem Falle geschieht also die Condensation zwischen dem Benzaldehyd und dem Natriumthiodiglycolat, während das Essigsäureanhydrid wahrscheinlich wasserentziehend wirkt. Zimmtsäure scheint unter den angegebenen Bedingungen in irgend bemerkbarer Menge nicht zu entstehen. Jedenfalls condensirt sich der Benzaldehyd ungleich leichter und schneller mit Thiodiglycolsäure als mit Essigsäure.

---

631. L. Gattermann und A. Kaiser: Zur Synthese des *m*-Chlor-*p*-Toluchinolins.

(Eingegangen am 10. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bescheidene Untersuchung über Chlor-Toluchinolin, welche wir im Heft 14 dieser Berichte veröffentlicht haben, veranlasst Hrn. Professor Lothar Meyer zu einer sehr gereizten Erklärung (Heft 16, 2902), welche aussagt, dass zwei seiner Schüler eine ähnliche Arbeit begonnen haben, die abbrechen zu lassen er nicht gesonnen sei. Wir bedauern lebhaft, den berühmten Gelehrten gekränkt zu haben, vermögen uns jedoch den Grund seines Unmuthes nicht zu erklären; denn da er bisher über den Gegenstand nichts publicirt hatte, konnten wir doch unmöglich eine Collision mit ihm voraussehen. Wir beeilen uns aber, zu erklären, dass wir unsere Versuche nicht weiter fortsetzen werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

632. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Pentamethylendicarbonsäure (1, 2).

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt[1]), dass wenn man die Natriumverbindung des Malonsäureäthers mit Aethylenbromid oder Trimethylenbromid behandelt, Substanzen entstehen, welche höchst wahrscheinlich ringförmig geschlossene Kohlenstoffketten enthalten. So entsteht bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther der Aether der Trimethylendicarbonsäure nach der Gleichung:

$$2\begin{array}{c}CO_2C_2H_5\\ | \\ CHNa\\ | \\ CO_2C_2H_5\end{array} + \begin{array}{c}CH_2Br\\ | \\ CH_2Br\end{array} = \begin{array}{l}CO_2C_2H_5\\ |\;\diagup CH_2\\ C\langle\quad |\\ |\;\diagdown CH_2\\ CO_2C_2H_5\end{array} + \begin{array}{c}CO_2C_2H_5\\ | \\ CH_2\\ | \\ CO_2C_2H_5\end{array} + 2NaBr.$$

Aus diesem Aether kann man durch Verseifung die entsprechende Trimethylendicarbonsäure erhalten, welche dann durch Erhitzen Kohlensäure abspaltet unter Bildung der Trimethylenmonocarbonsäure:

$$\begin{array}{c}CH_2\\ \diagup\quad\diagdown\\ CH_2 - - C<\begin{array}{l}CO_2H\\CO_2H\end{array}\end{array} = CO_2 + \begin{array}{c}CH_2\\ \diagup\quad\diagdown\\ CH_2 - - CH - - CO_2H\end{array}$$

Trimethylendicarbonsäure (1, 1) — Trimethylenmonocarbonsäure.

Diese Körper enthalten also eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende ringförmig geschlossene Kette — das Trimethylen.

Noch leichter wie das Aethylenbromid reagirt das Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther. Bei dieser Reaction entsteht ein Derivat eines viergliedrigen Ringes, und zwar der Tetramethylendicarbonsäureäther (1, 1):

$$\begin{array}{l}CH_2 - - CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CH_2 - - C<\begin{array}{l}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{array}\end{array}.$$

Beim Verseifen dieses Aethers erhält man die freie Tetramethylendicarbonsäure, welche wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt in Kohlensäure und die Tetramethylenmonocarbonsäure zerfällt.

$$\begin{array}{l}CH_2 - - CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CH_2 - - C<\begin{array}{l}CO_2H\\CO_2H\end{array}\end{array} = \begin{array}{l}CH_2 - - CH_2\\ |\qquad\quad |\\ CH_2 - - CH - - CO_2H\end{array} + CO_2$$

Tetramethylendicarbonsäure (1, 1) — Tetramethylenmonocarbonsäure.

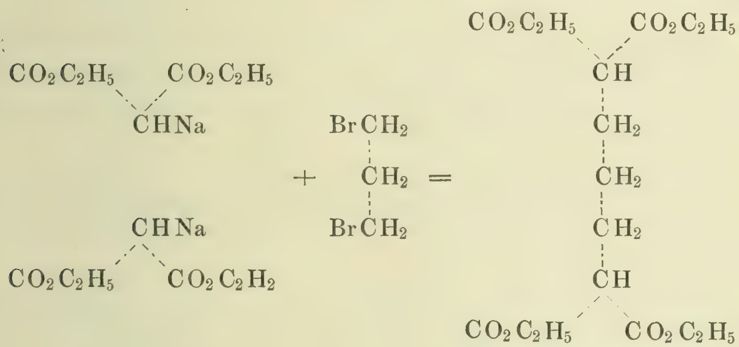
---

[1]) Soc. 1885, 801; diese Berichte XVI, 1787; XVII, 54, 323; XVIII, 1734.

Um nun nach dieser Methode ein Derivat eines fünfgliedrigen Ringes zu bekommen, wäre es nöthig, ein Tetramethylendibromid von der Formel $CH_2Br - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$ ebenfalls auf Natriummalonsäure einwirken zu lassen. Da aber ein solches bisher nicht dargestellt werden konnte, musste von dieser Synthese vorläufig Abstand genommen werden.

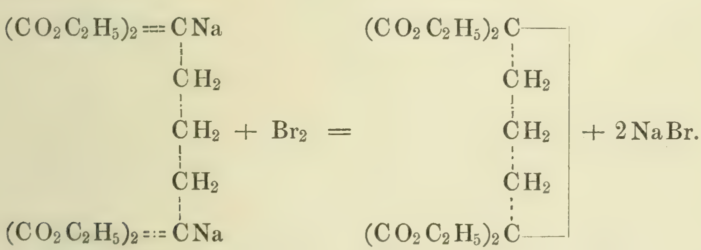
Dagegen ist es auf andere Weise gelungen, ein Derivat des Pentamethylens zu erhalten.

Lässt man Trimethylenbromid auf die Natriumverbindung des Malonsäureäthers bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht als Hauptproduct der Reaction neben Tetramethylendicarbonsäureäther der Aether der Pentan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäure[1]) nach der Gleichung:



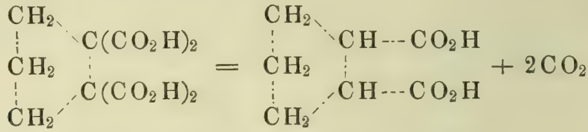
Pentan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther.

Behandelt man nun die ätherische Lösung dieses Körpers mit Natriumäthylat, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine Dinatriumverbindung aus, welche dann durch Zusammenbringen mit Jod oder Brom glatt in den Aether der Pentamethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) übergeht.



[1]) In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer, diese Berichte.

Dieser Aether liefert beim Verseifen die freie Säure, welche dann beim Erhitzen 2 Moleküle Kohlensäure abspaltet unter Bildung der Pentamethylendicarbonsäure (1, 2):



Pentamethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) — Pentamethylendicarbonsäure (1, 2).

Darstellung des Pentan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäthers.

Um diesen Aether darzustellen, werden 22 g Natrium in etwa 250 g absolutem Alkohol gelöst und dann unter Abkühlung ein Gemisch von 150 g Malonsäureäther und 96 g Trimethylenbromid langsam zugegeben.

Ueberlässt man dieses Gemisch sich selbst, so tritt bald Reaction ein unter so beträchtlicher Erwärmung, dass in kurzer Zeit das Ganze ins Sieden kommt. In etwa 1 Stunde ist das Product vollständig neutral geworden.

Man giebt jetzt Wasser hinzu und schüttelt zwei oder drei Mal mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, welches zunächst in Wasserdampf destillirt wird. Dabei geht Tetramethylendicarbonsäureäther und unverändertes Trimethylenbromid und Malonsäureäther über, während der Pentantetracarbonsäureäther als dickes, farbloses Oel zurückbleibt.

Dieser wird mittelst Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und dann im Vacuum bei 100 mm fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren bekommt man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 259—262° (100 mm) übergeht.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

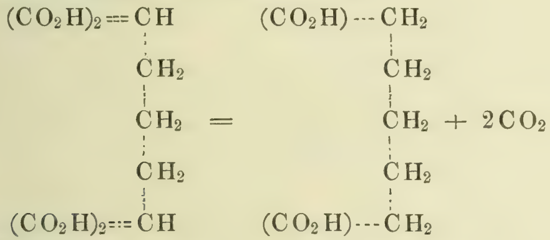
Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH(CO_2C_2H_5)_2$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.67	56.42	56.62	pCt.
H	7.78	7.81	7.78	»

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung eines Pentantetracarbonsäureäthers gut überein. Dieser Aether bildet ein sehr dickes, vollständig farbloses Oel, welches bei 0° noch nicht erstarrt.

Verseifung des Pentantetracarbonsäureäthers. α-Pimelinsäure.

Kocht man diesen Aether etwa 6 Stunden mit alkoholischem Kali, so wird derselbe vollständig verseift. Zur Isolirung des Productes wird die Masse mit Wasser gemischt und dann fast zur Trockne eingedampft. Den halb festen Rückstand versetzt man mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure und extrahirt das Ganze etwa 20 mal mit ganz reinem Aether. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Aether abdestillirt, wobei eine bräunlich gefärbte, ölige Säure zurückbleibt, welche wahrscheinlich die Pentantetracarbonsäure ist. Diese Säure giebt beim Erhitzen leicht 2 Moleküle Kohlensäure ab unter Bildung der α-Pimelinsäure.



Pentantetracarbonsäure α-Pimelinsäure.

Um die Pimelinsäure zu isoliren, wird die nach dem Erhitzen zurückbleibende stark bräunlich gefärbte Masse mit Wasser gekocht, wobei die Pimelinsäure sich auflöst unter Rücklassung eines harzigen Körpers, welcher durch Filtriren leicht entfernt werden kann.

Die fast farblose Flüssigkeit wird nun mit Aether 5—6 mal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt.

Man erhält so die rohe Pimelinsäure als ein fast farbloses Oel, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

Berechnet für $C_7H_{12}O_4$		Gefunden
C	52.50	52.44 pCt.
H	7.50	7.52 »

Diese Pimelinsäure schmilzt bei 100—102° und ist zweifellos mit der Pimelinsäure identisch, welche Baeyer[1]) durch Behandeln der Furonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhielt. Dieselbe Säure ist auch von Schorlemmer und Dale[2]) durch Oxydation von Suberon mit concentrirter Salpetersäure erhalten worden.

---

[1]) Diese Berichte X, 1358.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 199, 147.

Pentamethylendicarbonsäure (1, 2).

Behandelt man die ätherische Lösung des Pentantetracarbonsäureäthers (1 Molekül) mit Natriumäthylat (2 Moleküle), ebenfalls in Aether gelöst, so entsteht zunächst eine klare Lösung, nach und nach aber trübt sich die Flüssigkeit, und in kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei der Dinatriumverbindung des Aethers.

Um diese Natriumverbindung zu isoliren, filtrirt man rasch ab, wäscht den Niederschlag zwei- oder dreimal mit alkoholhaltigem Aether und trocknet über Schwefelsäure im Vacuum. Man erhält so ein weisses Pulver, welches bei der Analyse folgende mit der Formel: $C_{17}H_{26}O_8Na_2$ annähernd übereinstimmende Zahlen gab:

	Berechnet	Gefunden
Na	11.38	11.76 pCt.

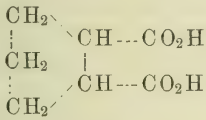
Diese Natriumverbindung ist sehr hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser fast klar auf und wird erst auf Zusatz einer Säure vollständig zersetzt unter Abscheidung eines farblosen Oeles.

Die Ueberführung dieser Natriumverbindung in den Pentamethylentetracarbonsäureäther geschieht am besten folgendermaassen. Die in absolutem Aether suspendirte Natriumverbindung wird mit der berechneten Menge Brom langsam und unter Umrührung versetzt. Das Brom verschwindet augenblicklich unter so bedeutender Wärmeentwicklung, dass es nothwendig ist, von Zeit zu Zeit abzukühlen. Nach Beendigung der Einwirkung lässt man etwa eine Stunde stehen, giebt dann Wasser zu und trennt die ätherische Lösung von der wässrigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters.

Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man den rohen Pentamethylentetracarbonsäureäther als farbloses Oel, welches zunächst durch Kochen mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali verseift wird. Zur Isolirung der freien Säure dampft man zunächst das Product fast zur Trockne, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt etwa 20 mal mit ganz reinem, alkoholfreiem Aether. Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und eingedampft, wobei ein gelblich gefärbtes Oel zurückbleibt, welches zweifellos rohe Pentamethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) ist. Diese Säure ist bis jetzt noch nicht analysirt, sondern wurde sofort durch Abspaltung von Kohlensäure in die schön krystallisirende Pentamethylendicarbonsäure übergeführt. Die Säure wird zu diesem Zweck so lange auf 200—220^0 erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung vollständig aufhört.

Die dunkel bräunlich gefärbte Masse wird dann in Wasser gelöst und etwa eine halbe Stunde mit Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren und Eindampfen erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit, welche beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast voll-

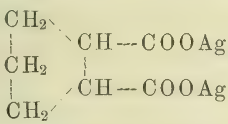
ständig erstarrt. Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller und zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Pentamethylendicarbonsäure (1, 2) in analysenreinem Zustande.

Ber. für 

	Ber.	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	53.16	53.14	53.19	pCt.
H	6.33	6.37	6.43	»

Die Pentamethylendicarbonsäure (1, 2) krystallisirt aus Wasser in warzenähnlichen Massen, welche bei 159—160° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber erhalten. Es bildet einen in Wasser sehr schwer löslichen, weissen Niederschlag, welcher sehr beständig ist. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

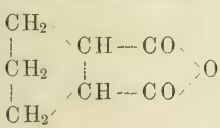
Ber. für 

	Ber.	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	22.58	22.41	—	pCt.
H	2.15	2.17	—	»
Ag	58.07	57.74	57.94	»

Anhydrid der Pentamethylendicarbonsäure (1, 2).

Die Pentamethylendicarbonsäure ist äusserst beständig und kann in kleinen Quantitäten fast ohne Zersetzung destillirt werden. Erhitzt man sie dagegen längere Zeit auf 300°, so spaltet sie Wasser ab und bildet das Anhydrid. Dieses Anhydrid kann nun durch Destillation in Form eines farblosen Oeles erhalten werden, welches beim Stehen vollständig erstarrt.

Zur Reinigung wurden die Krystalle auf einen Thonteller ausgebreitet und dann nach dem Waschen mit kleinen Quantitäten von Aether analysirt mit dem folgenden Resultat:

Ber. für 

	Ber.	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.00	59.83	59.61	pCt.
H	5.71	5.73	5.69	»

Das Anhydrid der Pentamethylendicarbonsäure (1, 2) schmilzt bei etwa 64—67°.

Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol; schwerer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

In der Kälte löst es sich nur langsam in kohlensaurem Natron und verdünntem Ammoniak auf, schneller aber beim Erwärmen.

Mit Resorcin und Schwefelsäure erwärmt, giebt es auf Zusatz von Ammoniak die Fluoresceïnreaction in prachtvollster Weise.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt und beabsichtige über die Ergebnisse derselben in dem Journal of the Chemical Society ausführlich zu berichten.

---

633. R. Nietzki und O. Goll: Ueber Azonaphtalin und seine Derivate.

(Eingegangen am 10. December.)

Vor Kurzem haben wir durch Zersetzung des Diazoazonaphtalins mit siedendem Alkohol einen Körper dargestellt, den wir, seiner Zusammensetzung und Entstehung zufolge, als das dem Azobenzol analoge α-Azonaphtalin[1]) betrachteten. Es handelte sich nun darum, die vermuthete Constitution der Substanz durch weitere Thatsachen zu beweisen. Wir haben deshalb zunächst die Einwirkung reducirender Agentien auf den Körper und die Umlagerungsproducte der hierbei entstandenen Hydrazoverbindung einem genaueren Studium unterzogen.

Die Darstellung des Azonaphtalins haben wir insofern etwas vereinfacht, als wir die Bildung und Zersetzung des Diazoazokörpers in einer einzigen Operation ausgeführt haben. 1 Theil Amidoazonaphtalin wurde in 100 Theilen Alkohol von 95 pCt. gelöst, alsdann 5 Theile concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, und die noch warme Flüssigkeit mit der berechneten, in möglichst wenig Wasser gelösten Menge von Natriumnitrit allmählich versetzt. Die violette Farbe der Flüssigkeit geht beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung in eine rothgelbe über.

Man kocht schliesslich einige Stunden und fällt das Product mit Wasser aus.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 297.

Das rohe Azonaphtalin löst man zur weiteren Reinigung am besten in heissem Anilin. Versetzt man die noch warme Lösung vorsichtig mit Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten der Körper in millimeterdicken, stahlblauen Krystallen aus, welche für die weitere Verarbeitung genügend rein sind.

Das Azonaphtalin zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Letztere löst es in der Kälte mit blauer Farbe. Wird diese Lösung auf etwa 180° erhitzt, so nimmt sie, unter Uebergang der blauen Farbe in Violett, eine prachtvoll ziegelrothe Fluorescenz an.

Die Constitution des Azonaphtalins lässt sich aus seiner Bildung mit ziemlicher Sicherheit ableiten: Bei der Condensation des α-Naphtylamins mit Diazokörpern greift die Azogruppe zur Amidogruppe in die zweite α-Stelle desselben Benzolkerns ein. Das Amidoazonaphtalin spaltet sich bei der Reduction in α-Naphtylamin und $\alpha 1$-$\alpha 2$-Naphtylendiamin, welch' letzteres durch Oxydation in α-Naphtochinon übergeht. Die beiden Stickstoffatome des Azonaphtalins müssen somit ebenfalls in der α-Stellung stehen, und es muss diesem die Formel:

$$C_{10}H_7 - \overset{\alpha}{N} = \overset{\alpha}{N} - C_{10}H_7$$

zukommen.

Der Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten der Azoverbindungen der Benzolreihe. Durch geeignete Reductionsmittel, wie Zinkstaub und alkalischen Alkohol, oder alkoholisches Schwefelammonium, wird er leicht in das farblose Hydrazonaphtalin verwandelt, welches analog dem Hydrazobenzol bei der Behandlung mit Mineralsäuren in zwei isomere Diamidodinaphtyle übergeht. Erhitzt man das Azo- oder Hydrazonaphtalin mit alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 130°, so wird es zum Theil in α-Naphtylamin übergeführt.

Hydrazonaphtalin.

Für die Darstellung des Hydrazonaphtalins diente uns folgendes Verfahren:

1 Theil Azonaphtalin wurde in einer Lösung von $1\frac{1}{2}$ Theilen Natronhydrat in 160—170 Theilen Alkohol möglichst fein suspendirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und vorsichtig bis zur Entfärbung Zinkstaub eingetragen. Um die leicht eintretende Oxydation des Productes zu verhindern, wurde die Flüssigkeit direct in schwefelammoniumhaltiges Wasser hineinfiltrirt.

Der ausfallende, flockige, schwach röthlich gefärbte Niederschlag wird getrocknet und mit heissem Benzol extrahirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Hydrazonaphtalin aus und bildet nach

mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol farblose, bei 275° schmelzende Blättchen.

Es ist unlöslich in Wasser, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und ist in reinem und trockenem Zustande völlig luftbeständig, während es sich in alkoholischer Lösung an der Luft allmählich zu Azonaphtalin oxydirt. Es lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimiren.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{10}H_7-NH-NH-C_{10}H_7$.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden
C	84.51	84.52 pCt.
H	5.63	5.95 »
N	9.86	10.31 »

Bekanntlich lagert sich das Hydrazobenzol bei Behandlung mit Mineralsäuren leicht in die isomeren Diamidodiphenyle um, und es entsteht dabei vorwiegend die unter dem Namen Benzidin bekannte Paraverbindung, daneben in geringerer Menge das von G. Schultz entdeckte Diphenylin.

In ähnlicher Weise entstehen beide Basen, wenn man Azobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt.

Auch in der Naphtalinreihe liessen sich nach beiden Methoden zwei isomere Diamine erhalten. Je nach der Wahl der Methode konnte man hier jedoch in vorwiegender Menge die eine oder die andere der beiden Basen darstellen.

Wir bezeichnen das eine Diamidodinaphtyl, da es dem Benzidin in vieler Hinsicht analog ist, mit dem Namen »Naphtidin«, das andere, da es sich gewissermaassen dem Diphenylin nähert, mit dem Namen »Dinaphtylin«.

Naphtidin.

Erwärmt man das Hydrazonaphtalin vorsichtig mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade unter Einhaltung einer Temperatur von 70—80°, so geht es fast völlig klar in Lösung, und auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu dem Filtrat scheidet sich ein schwer lösliches Chlorhydrat aus. Die Quantität dieses Salzes, dessen Base wir als »Naphtidin« bezeichnen wollen, ist jedoch eine geringe. Die Hauptmenge des Hydrazokörpers, etwa $^2/_3$ desselben, ist in das isomere Dinaphtylin verwandelt, welches in Form seines leicht löslichen Chlorhydrats in den Mutterlaugen bleibt.

In reichlicher Menge erhält man jedoch das Naphtidin bei der Reduction des Azonaphalins mit Zinnchlorür. Man löst den Azokörper zweckmässig in etwa 45 Theilen heissem Eisessig und fügt von einer Zinnchlorürlösung, welche aus 1 Theil Zinnsalz, 2 Teilen Salzsäure und 2—3 Theilen Wasser bereitet ist, soviel hinzu, bis das

ursprünglich rothe Gemisch farblos geworden ist. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird das schwer lösliche Chlorhydrat gefällt, und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Lösen in heissem Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure schliesslich rein erhalten. Durch Alkalien lässt sich aus diesem Salz eine Base abscheiden, welche aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen, aus Benzol in farblosen Täfelchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 198°.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$\begin{array}{c} C_{10}H_6NH_2 \\ | \\ C_{10}H_6NH_2 \end{array}.$$

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden
C	84.51	84.02 pCt.
H	5.65	6.16 »

Das Naphtidin bildet zweisäurige Salze, welche sich im Allgemeinen durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das oben erwähnte Chlorhydrat ist in kochendem Wasser, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung löslich, denn die entstehende trübe Lösung wird erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure klar. Ein geringer Ueberschuss der letzteren genügt jedoch, um das Salz fast vollständig aus der Lösung auszuscheiden.

Das reine Chlorhydrat bildet farblose, silberglänzende Blättchen. Sein Chlorgehalt entspricht der Formel:

$$C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.88	19.54 pCt.

Versetzte man seine Lösung mit Platinchlorid, so fielen gelbe Nadeln eines Platindoppelsalzes aus, welches sich vermuthlich wegen der oxydirenden Wirkung des Platinchlorids beim Trocknen etwas grün färbte. Wohl aus diesem Grunde stimmte der Platingehalt nicht ganz scharf auf die Formel:

$$C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	28.20	27.66	27.83 pCt.

Das Sulfat des Naphtidins übertrifft das Benzidinsulfat fast noch an Schwerlöslichkeit. Es bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{16}N_2 . H_2SO_4.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	25.65	25.21 pCt.

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Chlor, erzeugen in der Lösung der Naphtidinsalze eine schön carmoisinrothe Färbung, bei grösserer Concentration einen rothen Niederschlag.

Beim Erwärmen mit Chromsäure tritt zuerst α-Naphtochinon auf, schliesslich wird Phtalsäure gebildet.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird das Naphtidin in ein farbloses Diacetylderivat übergeführt. Dasselbe schmilzt über 300^0 und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Es konnte deshalb für die Analyse nicht umkrystallisirt werden.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$	Gefunden
C	78.26	77.72 pCt.
H	5.44	6.03 »

Durch salpetrige Säure wird das Naphtidin in einen Diazokörper übergeführt, welcher sich mit den Sulfosäuren des β-Naphtols zu violetten Azofarbstoffen combiniren lässt.

Die erwähnte Diazoverbindung bildet ein in schön gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Platinsalz, welches im schwefelsäuretrockenen Zustand den der Formel:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 - N = N - Cl \\ | \\ C_{10}H_6 - N = N - Cl \end{matrix} \rangle PtCl_4$$

entsprechenden Platingehalt ergab.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.53	27.33 pCt.

Wir haben vergeblich versucht, durch Kochen des Diazokörpers mit Wasser eines der bekannten Dinaphtole zu erhalten. Es bildeten sich stets stark gefärbte Körper, deren Reinigung nicht gelang. Dagegen glückte es uns, den dem Naphtidin entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

Naphtidinsulfat wurde in die Diazoverbindung verwandelt, und diese in bekannter Weise mit Alkohol und Aether abgeschieden. Das Diazosulfat, welches gelbliche Blättchen bildet, wurde mit siedendem Alkohol zersetzt und das entstandene Product mit Wasser ausgefällt. Wir erhielten eine schwach röthlich gefärbte, harzartige Masse, welche wir nach dem Trocknen der Destillation unterwarfen. Bei ziemlich hoher Temperatur ging ein fast farbloses Oel über, welches nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrte. Der entstandene Körper löste sich leicht in Benzol, Ligroïn und Aether, etwas schwieriger in Alkohol.

Aus Aetheralkohol krystallisirte derselbe in farblosen, durchsichtigen Octaedern, welche bei 153.5^0 schmolzen. Bei höherer Temperatur sublimirte der Körper in farblosen, glänzenden Blättchen. Die Analyse zeigte, dass hier ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{14}$, also ein Dinaphtyl, vorlag.

	Berechnet	Gefunden
C	94.49	93.97 pCt.
H	5.51	5.42 »

Der von uns beobachtete Schmelzpunkt des Körpers liess vermuthen, dass wir das von Lossen entdeckte α-α-Dinaphtyl in Händen hatten, welches nach den Angaben dieses Forschers bei 154° schmilzt. Die Schmelzpunkte der beiden anderen Dinaphtyle differiren erheblich und werden von Smith für die β-β-Verbindung auf 187°, für die α-β-Verbindung auf 76° angegeben.

Ein directer Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten α-α-Dinaphtyl bestätigte die Identität beider Körper.

Dinaphtylin.

Das beim Behandeln von Hydrazonaphtalin mit Salzsäure entstehende leicht lösliche Chlorhydrat entspricht einer Base, welche durch Fällen der salzsauren Lösung mit Alkali und nachfolgende Krystallisation aus Benzol in farblosen, bei 273° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Die Analyse dieser Base, welche wir als Dinaphtylin bezeichnen, bestätigte die vermuthete Isomerie mit dem Naphtidin.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	84.51	84.01	84.47 pCt.
H	5.63	5.78	5.93 »

Die Salze des Dinaphtylins sind leicht löslich und zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass sie beim Kochen mit Säuren (selbst mit Essigsäure und Pikrinsäure) Ammoniak abspalten und in das weiter unten beschriebene Dinaphtylimid übergehen.

Wir mussten in Folge dieser leichten Zersetzlichkeit auf eine Reindarstellung der Salze verzichten und haben nur das schwer lösliche, in goldgelben Blättchen krystallisirende Platindoppelsalz analysirt, welches die Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2PtCl_4$$

besitzt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.20	27.98 pCt.

Durch Oxydationsmittel wurden die Salze des Dinaphtylins braun gefärbt. Beim Erwärmen mit Chromsäure konnte das Auftreten von α-Naphtochinon nicht beobachtet werden; es wurde jedoch und zwar in sehr reichlicher Menge Phtalsäure gebildet.

Wir versuchten nun ebenfalls durch die Griess'sche Reaction den dem Dinaphtylin entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

Die Diazoverbindung der Base liess sich mit Aether-Alkohol nur schwierig und unvollständig abscheiden. Wir stellten deshalb eine concentrirte Lösung derselben dar, und trugen diese direct in siedenden Alkohol ein. Das erhaltene Product wurde durch Destillation gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Da das Material für die Analyse nicht genügte, mussten wir uns mit der Bestimmung des Schmelzpunktes begnügen. Derselbe wurde ebenfalls zu 153.5^0 gefunden und änderte sich auch bei mehrmaligem Umsublimiren nicht. Der Körper war also ebenfalls α-α-Dinaphtyl und zeigte übrigens in der Art und Weise, zu sublimiren, völlige Uebereinstimmung mit dem aus dem Naphtidin erhaltenen Kohlenwasserstoff.

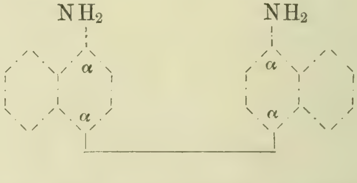
Sucht man nun aus den vorliegenden Thatsachen die Constitution der beiden Diamidodinaphtyle, des Naphtidins und des Dinaphtylins abzuleiten, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

Beide Basen leiten sich von ein und demselben Kohlenwasserstoff, dem α-α-Dinaphtyl ab. Die Amidogruppe muss nun aber ebenfalls in der α-Stellung stehen, denn das Azonaphtalin ist ein α-Derivat.

Die Verschiedenheit der beiden Basen kann also nur auf dem Umstande beruhen, dass diesen α-Stellen eine verschiedene Lage zukommt. Die Thatsache, dass beide Basen bei der Oxydation Phtalsäure bilden, beweist aber, dass jede derselben wenigstens einen Naphtalinrest enthält, in welchem die Stellungen α^1 und α^2 besetzt sind, welcher also die Amidogruppe und die Bindung in einem Benzolkern enthält.

Es muss demnach mindestens eine dieser beiden Basen zwei verschieden constituirte Naphtalinreste enthalten. Für die andre ist diese Möglichkeit ebenfalls nicht ausgeschlossen; doch kann hier auch die symmetrische Constitution vorliegen.

Betrachtet man die Eigenschaften des Naphtidins, so findet man eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem symmetrisch constituirten Benzidin. Das Naphtidin bildet wie dieses durchweg schwer lösliche Salze und geht bei der Oxydation in α-Naphtochinon über, während das Benzidin gewöhnliches Chinon bildet. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass dem Naphtidin die symmetrische Constitutionsformel:



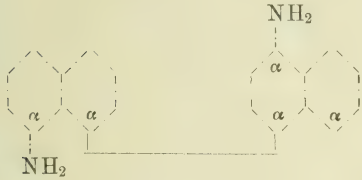
zukommt.

Die Eigenschaften des Dinaphtylins, namentlich aber das verschiedene Verhalten der beiden Stickstoffatome würden dagegen viel

eher auf eine unsymmetrische Constitution hindeuten. Es könnte diesem eine der nachstehenden Formeln zukommen:



oder



Dinaphtylcarbazol.

Erhitzt man eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von salzsaurem Dinaphtylin zum Sieden, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer völlig unlöslichen, farblosen, krystallinischen Substanz. Nach etwa einstündigem Kochen enthielt die, von dem ausgeschiedenen Körper abfiltrirte Flüssigkeit keine Spur von Dinaphtylin, dagegen reichliche Mengen von Salmiak.

Der ausgeschiedene Körper war chlorfrei und zeigte keine basischen Eigenschaften. Aus Eisessig oder Benzol krystallisirte er in langen, farblosen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Der Körper sublimirt unzersetzt in farblosen Nadeln.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{13}N$.

	Berechnet	Gefunden
C	89.88	89.69 pCt.
H	4.87	4.92 »
N	5.24	5.55 »

Der Körper schien mithin aus dem Dinaphtylin durch Abspaltung eines Ammoniakmoleküls nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{16}N_2 = C_{20}H_{13}N + NH_3$$

entstanden zu sein. Eine quantitative Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks lieferte scharf die von der Theorie verlangte Zahl und zeigte so, dass der Process glatt nach obiger Gleichung verläuft:

	Berechnet	Gefunden
NH_3	5.98	5.96 pCt.

Versucht man die obige Formel zu interpretiren, so drängt sich die Vermuthung auf, dass hier das zurückbleibende Stickstoffatom in

Form einer Imidgruppe die beiden Naphtalinreste bindet, und dass dem Körper mithin die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 \diagdown \\ | \quad\quad\quad > NH \\ C_{10}H_6 \diagup \end{matrix}$$

zukommt.

Der Körper wäre somit ein Carbazol der Naphtalinreihe. Da alle Eigenschaften der Substanz dieser Auffassung entsprechen, schlagen wir für dieselbe den Namen Dinaphtylcarbazol vor. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothbrauner Farbe, eine Spur Salpetersäure erzeugt in dieser Lösung eine tief dunkelgrüne Färbung, welche der, unter gleichen Umständen mit Carbazol erhaltenen, täuschend ähnlich ist.

Mit Pikrinsäure bildet das Dinaphtylcarbazol eine, aus Benzol oder Alkohol in rothen Nadeln krystallisirende, durch Ammoniak zersetzbare Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{13}N \, . \, C_6H_2(NO_2)_3OH$$

und dem Schmelzpunkt 226°. Dieselbe ist theilweise unzersetzt sublimirbar.

	Berechnet	Gefunden
C	62.90	62.53 pCt.
H	3.23	3.69 »

Durch Behandlung mit Natriumnitrit in Eisessiglösung geht das Dinaphtylcarbazol in ein Nitrosamin über, welches in kleinen, gelben, über 300° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Durch Reduction mit Zinnchlorür wird dasselbe in den Carbazolkörper zurückverwandelt.

Aus Mangel an Material konnten wir diese Substanz nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Ein vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab 8.77 pCt. N, während die Formel $C_{20}H_{12}N\text{---}NO$ 9.45 pCt. N verlangt.

Durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° geht das Dinaphtylcarbazol in ein über 300° schmelzendes Acetylderivat über. Dasselbe ist in Benzol unlöslich, aus Eisessig und Alkohol krystallisirt es in farblosen Blättchen. Leider genügte das vorliegende Material nicht zu einer genauen Analyse. Eine mit nur wenig Substanz ausgeführte Verbrennung ergab einen für die Formel:

$$C_{20}H_{12}N\text{---}C_2H_3O$$

um etwa 1 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

Basel. Universitätslaboratorium.

634. J. Ponomarew: Zur Frage über die Constitution der Cyanursäure.

(Eingegangen am 8. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchungen über Verbindungen der Cyanursäuregruppe, welche in den letzten Heften dieser Berichte von A. W. Hofmann[1]) und Claësson[2]) veröffentlicht wurden, veranlassen auch mich zu einer kurzen Mittheilung über die Resultate meiner Untersuchungen bezüglich derselben Frage, die ich bereits im vorigen Jahre angestellt und in einer russischen Auflage im Frühling dieses Jahres publicirt habe.

Das Ziel meiner Untersuchungen war, die sogenannten normalen Cyanursäureäther direct aus den polymeren des Chlor- oder -Bromcyans zu erhalten, dieselben mit den Cyanuräthern, welche Hofmann und Olshausen[3]) aus dem Chlorcyan erhalten haben, zu vergleichen, und ausserdem wollte ich noch den genaueren Zusammenhang derselben mit Cyanursäure nicht nur in Hinsicht der Verwandlung der Aether in Säure, sondern auch den Uebergang der Säure selbst in Aether finden; dabei auch die Constitution der Cyanursäure und ihrer Derivate feststellen.

Meine Untersuchungen habe ich schon längst angefangen und einen Theil derselben, namentlich über die Bildung des Aethylcyanurats aus Bromcyan, in diesen Berichten publicirt[4]).

Ueber das polymere Bromcyan.

Da als Material zur Darstellung der normalen Cyanursäureäther mir grösstentheils das polymere Bromcyan diente, welches ich in grossen Quantitäten zu erhalten vermochte, so halte ich es für nöthig, vor Allem seine Bildung, Darstellung, sowie auch seine Eigenschaften zu beschreiben.

Das polymere Bromcyan erhielt zum ersten Male A. Eghis[5]), indem er Bromcyan in Aetherlösung bei 130—140° erhitzte. Da ich oft Gelegenheit hatte, Bromcyan durch Einwirkung des Broms auf Cyanquecksilber zu erhalten, so bemerkte ich manchmal, dass seine ätherische Lösung beim Stehen ein krystallinisches, schweres Pulver absetzt, welches sich in Aether nicht mehr löst, bei Erhitzung nicht

[1]) Diese Berichte XVIII, 2755.
[2]) Diese Berichte XVIII, 496, Ref.
[3]) Diese Berichte III, 272.
[4]) Diese Berichte XV, 513.
[5]) Zeitschr. f. Chem [2] V, 376.

schmilzt, aber bei stärkerem Glühen sublimirt und sich mit Wasser unter Entwickelung von Bromwasserstoff zerlegt. Die Analysen gaben Zahlen, welche der Formel CNBr entsprechen (gefunden 75.1 pCt. Brom, berechnet 75.4 pCt. Brom). Genauere Untersuchungen und besonders sein Verhalten zum Wasser, wobei es sich in Bromwasserstoff und Cyanursäure zerlegte, bewiesen, dass dieses unlösliche Product ein Polymeres des Bromcyans, nämlich $C_3N_3Br_3$ ist.

Die Bildung des beschriebenen Körpers findet aber nicht immer statt: wenn Bromcyan vollkommen rein ist und keinen Ueberschuss von Brom enthält, so bildet sich dieses Polymere nicht; in Gegenwart des Broms aber entsteht es immer. Wenn man einer Lösung von Bromcyan in absolutem Aether etwas Brom beimengt, so bildet sich das polymere Bromcyan in einigen Stunden und desto mehr, je länger sie steht, oder beim Zufügen einer grösseren Quantität des Broms. Da die Ausscheidung des polymeren Körpers nicht sogleich nach Zufügen des Broms stattfindet und sich auch zugleich Bromwasserstoff, in Folge der Einwirkung des Broms auf den Aether, entwickelt, so veranlasste mich dieses, die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Bromcyan zu untersuchen. Es erwies sich auch wirklich, dass wenn man getrocknetes Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Bromcyan in absolutem Aether einleitet, die Flüssigkeit sogleich trübe wird und sich in 10—15 Minuten auf dem Boden des Kolbens ein krystallinisches Pulver des polymeren Bromcyans ausscheidet. Wenn die Einleitung des Bromwasserstoffs nicht zu lange geschieht, so erhält man das Polymere völlig rein, und bei der Bestimmung von Brom ergaben sich Zahlen, die mit der empirischen Formel CNBr genau übereinstimmen. (Gefunden 75.3 pCt. Brom, berechnet 75.4 pCt.)

Bei längerer Einleitung des Bromwasserstoffes oder beim längeren Stehen scheidet sich mehr des polymeren Bromcyans aus, zugleich entsteht aber auch noch ein öliges Product, das sich in Aether nicht löst. Um das polymere Bromcyan in diesem letzten Falle zu reinigen, brachte ich das directe Product der Einwirkung des Bromwasserstoffes portionsweise in kaltes Wasser, in welchem das Oel sich löste, das unlöslich gebliebene Polymere wusch ich anfangs mit Alkohol und dann mit Aether. Noch besser geschieht die Reinigung durch Chloroform, in welchem sich das Oel gleichfalls löst, das polymere Bromcyan aber unlöslich bleibt. Auf diese Weise erhielt ich ein völlig reines Product.

Ich versuchte auch, das polymere Bromcyan durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung der Blausäure zu erhalten. Dle Reaction geschieht so energisch, wenn man das Brom in die erwähnte Lösung tropfenweise giesst, dass man den Kolben abkühlen muss; dabei bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich als

ein Gemenge von polymerem Bromcyan und einem Doppelsalze von Bromwasserstoff mit Blausäure erwies[1]). Auf ein solches Gemenge wirkt das Wasser sehr energisch, wobei ein Theil desselben sich löst, der andere Theil ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver bildet, welches sich identisch mit dem Producte der Einwirkung des Bromwasserstoffes auf Bromcyan erwies.

Was die Eigenschaften des polymeren Bromcyans betrifft, so sind diese denen des festen Chlorcyans gleich. Frisch dargestellt hat es denselben Geruch, obwohl nicht so stark, wie festes Chlorcyan. Sein Verhalten zum Wasser ist oben erwähnt. Bei Erwärmen mit Alkohol zerlegt es sich, Alkohol und Cyanursäure bildend. Essigsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erhitzen auf 140—150° in zugeschmolzenen Röhren bildet sich aber Cyanursäure und Bromacetyl.

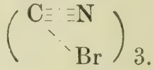
Ueber Normaläther der Cyanursäure.

Wie bekannt erhielt Cloëz durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach den Würtz'schen Isocyanäthern gleichen, ihren Eigenschaften nach sich aber von denselben unterscheiden. Hofmann und Olshausen[2]) untersuchten genau diese Reaction und bewiesen, dass in diesem Falle sich normale Cyanuräther bilden, die isomer mit den sogenannten Isocyanuräthern sind; sie untersuchten ausführlich den Methyl-, Amyl- und Phenyläther; den Aethyläther gelang es ihnen nicht zu erhalten. Später erhielt denselben Mulder[3]) durch Einwirkung von Bromcyan auf eine alkoholätherische Lösung von Natriumäthylat. Fast gleichzeitig erhielt auch ich[4]) denselben Aether bei Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf eine ätherische Lösung des Bromcyans. Da ich dabei sehr kleine Ausbeute erhielt, weil die Reaction nicht glatt vor sich geht, wandte ich mich zum Versuche der Darstellung der Cyanuräther aus polymerem Bromcyan. Ausserdem veranlasste mich zu solchen Versuchen folgendes Nachdenken.

Wenn es möglich wäre, die normalen Cyanuräther aus polymerem Bromcyan zu erhalten, welche sich identisch mit dem aus monomerem Bromcyan erhaltenen Aether erwiesen, so würden wir in diesem Falle einen sicheren Schluss auf die Constitution der normalen Cyanuräther

[1]) Vergl. auch Claësson, diese Berichte XVIII, 497, Ref.
[2]) Diese Berichte III, 272.
[3]) Diese Berichte XV, 69.
[4]) Diese Berichte XV, 513.

ziehen können, weil wir dabei als Ausgangspunkt eine Verbindung nehmen, deren Constitution ohne Zweifel folgende ist:



Wenn wir aber die normalen Aether aus monomerem Bromcyan erhalten, so urtheilen wir über deren Constitution nur laut ihrer Verwandlung in Cyanursäure, und in diesem Falle können solche Auffassungen bestritten werden, weil für den Gang der Reaction bei der Bildung der Cyanuräther mancherlei Erklärungen möglich sind: erstens ist es möglich, dass die Cyanuräther erst aus den entsprechenden Cyanäthern entstehen, die sich unmittelbar nach der Umsetzung des monomeren Bromcyans mit Natriumalkoholat bilden, und zweitens ist es ebenfalls möglich, dass die Cyanursäureäther unmittelbare Producte des polymeren Bromcyans sind, welches letztere aus dem entsprechenden Monomeren vor der Reaction sich bildet. Wenn man das Erste zulässt (was nach meinen früheren Untersuchungen wahrscheinlich ist), so ist theoretisch nicht nur Bildung normaler Aether:

$$(CN.OCH_3)_3$$

möglich, sondern auch — der Isocyanuräther

$$(CO.NCH_3)_3,$$

weil die isomere Verwandlung der normalen Cyanäther in Isocyanäther nicht zu bestreiten ist wegen ihrer Analogie mit Schwefelcyanäthern. Ausserdem ist auch die Bildung zweier isomerer Cyanäther, so zu sagen gemischter Function, nicht unmöglich, welche in Folge der Polymerisation der verschiedenen isomeren Moleküle entstehen, z. B. zweier Moleküle des Isocyanäthers und eines Moleküles des normalen Cyanäthers oder umgekehrt, d. h.:

$$2CO.NCH_3 + CN.OCH_3 = \left\{\begin{matrix} CO.NCH_3 \\ CO.NCH_3 \\ CN.OCH_3 \end{matrix}\right.,$$

$$2CN.OCH_3 + CO.NCH_3 = \left\{\begin{matrix} CO.NCH_3 \\ CN.OCH_3 \\ CN.OCH_3 \end{matrix}\right..$$

Natriumäthylat und Natriummethylat reagiren sehr leicht auf das polymere Bromcyan. Uebergiesst man gepulvertes polymeres Bromcyan, in Methylalkohol suspendirt, mit der alkoholischen Natriummethylatlösung portionsweise, so tritt starke Erwärmung ein, so dass der Kolben gekühlt werden muss. Man hört mit dem Zusatze auf, sobald die alkalische Reaction permanent ist. Die abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade abgedampft. Aus dem trockenen Rückstande, welcher aus einem Gemenge des Methylcyanurats mit etwas Bromnatrium bestand, erhält man nach wiederholter Krystallisation

aus wässerigem Methylalkohol nadelförmige, glänzende Krystalle von normalem Methylcyanuräther — $C_3N_3(OCH_3)_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	42.1	42.0 pCt.
H	5.2	5.4 »

Der Schmelzpunkt (132°) und auch die anderen Eigenschaften dieses Körpers bestätigen die Identität mit dem aus Chlorcyan erhaltenen Cyanuräther.

Die Darstellung des Aethylcyanuräthers geschieht ebenso, wie die des Methyläthers. Nach Abdampfen des Alkohols erhält man einen Rückstand von Bromnatrium, welches von einer ölartigen Flüssigkeit mit charakteristischem, ätherischen Geruch durchdrungen ist. Um den Cyanuräthyläther von Natriumbromid zu scheiden und gleichfalls zu reinigen, löst man das directe Product in Aether, wäscht die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser, destillirt den Aether ab und trocknet das erhaltene Oel unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Zur völligen Reinigung eignet sich am besten das Doppelsalz des Cyannuräthers mit Quecksilberchlorid, welches in Wasser und wässerigem Alkohol fast unlöslich ist. Dazu vermengte ich die alkoholische Lösung des Cyanuräthers mit siedender Quecksilberchloridlösung, wonach beim Erkalten das Doppelsalz niedergeschlagen wurde. Leitet man in die ätherische Lösung des Quecksilbersalzes Ammoniakgas, so scheidet sich das Amidoquecksilberchlorid ab, Cyanuräther aber bleibt in Lösung.

Auf diese Weise erhaltener Cyanuräthyläther ist mit dem aus Bromcyan dargestellten identisch; frisch dargestellt bildet die Substanz ein Oel, welches sehr schwer von Wasser, leicht von Alkohol, so wie von Aether aufgenommen wird. Mit Bromwasser übergossen, giebt es einen Körper, der in gelben Nadeln sich ausscheidet. Beim Stehen im Exsiccator, oder beim Erkalten mit Eis erstarrt das Oel zu Krystallen, welche bei 28—29° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.3 pCt.
H	7.0	7.4 »

Sehr charakteristisch für den Methyl- so wie Aethylcyanuräther sind ihre Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, welche in meiner ersten Mittheilung beschrieben sind. Diese Verbindungen sind in Wasser schwer löslich (die Methylverbindung ist etwas leichter löslich), leicht in Alkohol und Aether. Aus Alkohollösung krystallisiren sie in hübschen, feinen, seidenartigen Nadeln.

Die Analyse derselben zeigte für den Methylcyanuräther die Formel

$$C_3N_3(OCH_3)_3 + HgCl_2.$$

(Gefunden 15.6 pCt. Cl. Berechnet 15.8 pCt.)

und für den Aethylcyanuräther die Formel

$$C_3N_3(OC_2H_5)_3 + HgCl_2..$$

(Gefunden 14.8 pCt. Cl. Berechnet 14.6 pCt.).

Wie aus den Untersuchungen von Hofmann und Olshausen bekannt ist, verwandelt sich Methylcyanuräther bei der Destillation sehr leicht in sein Isomeres, den Isocyanurmethyläther. Wenn das Aethylcyanurat destillirt wird, fängt es bei 200° an zu sieden, das Thermometer steigt allmählich bis 240—250° und in der Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit mit dem schwachen Geruch des Isocyanäthyläthers. Das Destillat besteht nicht aus einem homogenen Körper; aus demselben scheiden sich nach einiger Zeit grosse Prismen von Isocyanuräther (Schmelzpunkt 95°) ab, in den Mutterlaugen kann man mit Quecksilberchlorid die Anwesenheiten ziemlicher Quantitäten von normalem Aether constatiren. Sogar bei der nochmaligen Destillation besteht das Destillat aus einem Gemenge beider Isomeren. Die volle Verwandlung des Cyanursäureäthyläthers in Isocyanuräther geschieht nur bei fortdauernder Erhitzuug bei 180—200°, so dass in dieser Hinsicht das Aethylcyanurat viel beständiger als das Methylcyanurat ist. Wenn aber das Aethylcyanurat nicht rein ist und besonders in Gegenwart von Jodverbindungen, z. B. von Jodäthyl, das mit Jod etwas gefärbt ist, so geschieht seine Verwandlung in Isocyanuräther theilweise bei niedriger Temperatur.

Fünffachchlorphosphor wirkt auf Aethylcyanurat ebenso wie auf Methylcyanurat ein[1]); die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht sehr energisch unter Verkohlung der Masse vor sich, aus der man mit absolutem Aether festes Chlorcyan, vom Schmelzpunkt 140°, ausscheiden kann, — (gefunden Cl — 57.5, berechnet 57.7 pCt.).

Hofmann und Olshausen bewiesen, dass bei Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumäthylat sich unter anderen Producten Diamidoäthylcyanurat und Amidodiäthylcyanurat bilden, welche Verbindungen sie gleichfalls durch Erhitzen des directen Productes der Einwirkung des Chlorcyans mit Ammoniak erhielten. Reiner Cyanursäureäthyläther setzt sich mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur um, wenn man die Mischung beider Körper einige Tage stehen lässt; dabei scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, wahrscheinlich von Amidodiäthylcyanurat, die bei 97° schmelzen.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII.

Erhitzt man aber Aethylcyanurat mit starker Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren bis 170—180°, so geht die Ersetzung der Aethoxylgruppe noch weiter; man erhält zwei Producte, von denen sich das eine in Wasser löst, das andere aber unlöslich ist. Die lösliche Verbindung ist nichts anderes, als Melamin, welches sich aus siedendem Wasser in kleinen, glänzenden, schwer löslichen Krystallen abscheidet und mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallinische, für Melamin sehr charakteristische Niederschläge giebt. Zur Analyse wurde ein Doppelsalz

$$C_3N_3(NH_2)_3 + 2AgNO_3$$

dargestellt [1]).

Gefunden: Ag 46.2 pCt. Berechnet — 46.1 pCt.

Das unlösliche Product besteht aus Ammelin, was aus seinem Verhalten zu den Alkalien und Säuren, wie auch aus der Bildung des sehr charakteristischen salpetersauren Salzes folgt.

Der normale Cyanursäureäther verwandelt sich mit Aetzkali beim Erhitzen, wie bekannt, in die Cyanursäure. Mit Aetzbarytlösung geht die Reaction nicht so weit und beschränkt sich auf die Substitution eines oder vielleicht auch zweier Aethoxylgruppen durch die Hydroxylgruppen. Ich beschränkte mich bis jetzt nur auf das Studium eines Productes, nämlich der Biäthylcyanursäure, welche mit der Biäthylcyanursäure, die Limpricht und Habich [2]) erhalten haben, isomer ist. Diese Säure wird erhalten, wenn man eine starke Lösung von Aetzbaryt mit Aethylcyanurat auf einem Wasserbade bei fortwährendem Umschütteln erhitzt, bis sich der Cyanuräther löst und ein Niederschlag sich auszuscheiden beginnt; hierauf wird in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, die siedende Lösung filtrirt und abgedampft. Aus concentrirter Lösung scheidet sich das Barytsalz in Form krystallinischer Blättchen ab, welche sich im Wasser, besonders in kochendem, ziemlich gut lösen. Solcherweise dargestelltes Barytsalz enthält 3 Moleküle Krystallisationswasser, die bei 120—130° entweichen.

Seine Zusammensetzung ist: $[C_3N_3(OC_2H_5)_2O]_2Ba + 3H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.1	9.6 pCt.
Ba	26.8	27.1 »

Wenn aber die Ausscheidung dieses Salzes aus verdünnterer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, welcher aus kleinen Nadeln besteht und 12 Moleküle Wasser enthält.

---

[1]) Zimmermann, diese Berichte IX, 289.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 109, 101.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	29.9	30.5 pCt.
Ba	19.0	18.8 »

Das Bleisalz bildet einen krystallinischen, in einem Ueberschuss von essigsaurem Blei löslichen Niederschlag.

Das Silbersalz ist ein amorpher, gelatinöser, unlöslicher Niederschlag.

Die freie Säure wurde aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Sie ist ein krystallinisches Pulver, das bei der Erhitzung bis 200⁰ nicht schmilzt und bei weiterem Erhitzen sich zersetzt. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; in heissem Wasser löst sie sich besser und ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer. Mit Säuren setzt sie sich in Cyanursäure um.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	45.4	45.2	45.1 pCt.
H	5.9	5.7	5.9 »

Für mich war es sehr interessant, besonders in Anbetracht der nachfolgenden Versuche, das Verhalten der Salze der Biäthylcyanursäure zum Jodäthyl kennen zu lernen. Dazu wurde das Bleisalz mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl bis 100⁰ erwärmt. Die Reaction geht leicht, es scheidet sich Jodblei ab und, wenn das zu der Reaction genommene Jodäthyl absolut rein gewesen ist, so zieht man aus dem Inhalt der Röhre fast reinen normalen Cyanuräthyläther (mit Quecksilberchlorid giebt er eine Doppelverbindung), oder ein Gemenge des letzteren mit Isocyanuräthyläther, in dem Falle, wenn das zur Reaction genommene Jodäthyl etwas von Jod gefärbt war.

Ueber Cyanursäure.

Da das Ziel meiner Untersuchungen unter Anderem die Ermittelung der Constitution der Cyanursäure war, so konnte ich mit blosser Constatirung der Verwandlung des Cyanuräthers in Cyanursäure mich nicht begnügen, sondern fand es auch für nöthig, eine genaue Vergleichung der aus Cyanuräther erhaltenen Cyanursäure und derjenigen aus Harnstoff zu unternehmen, da es möglich ist, dass die Cyanursäuren beider Herkunft, trotzdem sie in freiem Zustande grosse Aehnlichkeit zeigen, doch Verschiedenheit in ihren Salzen aufweisen. Meine Untersuchungen bewiesen, dass beide Säuren, wie auch ihre Salze ganz identisch sind. Ich beschränke mich auf die Mittheilung einiger Resultate über Eigenschaften der Salze, und zwar derjenigen, welche ich eingehender studirt habe, als dies vor mir geschehen.

Das primäre Kaliumsalz, $C_3N_3O_3H_2K + H_2O$, scheidet sich in Form schwerlöslicher, kleiner Nadeln ab, die mit 1 Molekül Wasser

krystallisiren. Liebig und Wöhler erwähnen in ihrer Abhandlung nichts über das Krystallisationswasser.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	9.7	9.7	9.6 pCt.
K	23.3	23.0	23.2 »

Das secundäre Kaliumsalz, $C_3N_3O_3HK_2 + H_2O$, wird erhalten, indem man Cyanursäure in starker Kalilauge löst und die Lösung verdampft; es scheidet sich in prismatischen, glänzenden Krystallen aus, und ist in Wasser löslich (gefunden 34.6 pCt. K, berechnet 34.5 pCt.).

Interessant ist das Verhalten des neutralen Natriumsalzes, welches Hofmann erhalten hat, zum Wasser und zur Kohlensäure. Bei Abdampfen der wässerigen Lösung desselben scheidet sich das secundäre Natriumsalz, $C_3N_3O_3HNa_2 + H_2O$, in glänzenden Prismen ab (gefunden Na 24.5, berechnet 24.08 pCt.). Wenn man aber in eine Lösung des neutralen Salzes einen Strom Kohlensäure leitet, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des primären Natriumsalzes $C_3N_3O_3H_2Na + H_2O$, welches dem Kalisalze ähnlich ist und leicht sein Krystallwasser verliert. Es ist schwer im Wasser löslich.

	Berechnet	Gefunden
H_5O	10.6	10.1 pCt.
Na	15.2	14.9 »

Ausser diesen Salzen verglich ich noch das Baryum- und Bleisalz. Das secundäre Baryumsalz krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser und nicht mit 3 Molekülen, wie Wöhler fand; es verliert nicht sein Krystallwasser (gefunden Ba — 41.2, berechnet 40.7 pCt.). Das primäre Baryumsalz scheidet sich in kleinen, glänzenden Nadeln ab, die unlöslich sind in Wasser. Seine Zusammensetzung ist $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba + 2H_2O$, wie es Wöhler gefunden hat.

Das Bleisalz erhält man in Form seidenartiger Nadeln von der Zusammensetzung $(C_3N_3O_3)_2Pb_3 + 2H_2O$ durch Fällung des primären Kaliumsalzes mit Bleinitrat (gefunden Pb — 68.6, berechnet 68.3 pCt.).

Ueber Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf Salze der Cyanursäure.

Nachdem aus den eben beschriebenen Versuchen die Identität der Cyanursäure aus Cyanursäureäther und der aus Harnstoff klar wurde, schritt ich zur Erforschung des Verhaltens der cyanursauren Salze zum äthylschwefelsauren Kalium und zu Jodalkylen. Aus den Unter-

suchungen von Limpricht und Habich[1]) ist es bekannt, dass das Silbercyanurat mit Jodäthyl auf 120° erhitzt, sich in Isocyanuräther und nicht in Normaläther umsetzt. Berücksichtigt man die Fähigkeit der normalen Aether sich in ihre Isomeren umzuwandeln, so schien es mir möglich, dass unter den von Limpricht und Habich innegehaltenen Umständen diese Verwandlung stattfinden konnte. Auch ist est möglich, dass die erwähnten Forscher das Auftreten der normalen Aether nicht bemerkt haben. Ausserdem konnte man vermuthen, dass vielleicht das Verhalten der Alkalisalze der Cyanursäure zu Jodäthyl ein anderes sei, als das des Silbercyanurats. Ich erhitzte daher zuerst das neutrale Natriumcyanurat mit Jodäthyl, die Reaction tritt aber nicht ein, sogar bei Erhitzung bis auf 180—200°. Als ich aber ein trockenes Gemenge von äthylschwefelsaurem Kalium mit neutralem Natriumcyanurat bis 160° erhitzte, geschah die Umsetzung sehr leicht; ich erhielt nicht das gewünschte Resultat, sondern es bildet sich Isocyanuräther, was mit dem Resultate, welches Hofmann[2]) mit Methyläther bekommen hat, ganz übereinstimmt.

Wenn man saure Salze des Mono- und Bi-Kaliumcyanurats mit Jodäthyl auf 150—180° erhitzt, so geschieht die Reaction auch verhältnissmässig leicht. Aus dem Inhalte der Röhre, die mit primärem Salze beschickt war, zieht Aether die Biäthylcyanursäure, von Schmp. 173°, die identisch mit der Verbindung von Limpricht[3]) ist.

	Berechnet	Gefunden
C	45.40	45.42 pCt.
H	5.94	6.09 »

Zur Vergleichung mit Biäthylcyanursäure aus normalem Aethylcyanurat bereitete ich auch das Baryumsalz, indem ich die Säure mit Baryumhydroxyd zerlegte. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt zersetzt es sich unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin.

Seine Zusammensetzung ist $[C_3N_3O_3(C_2H_5)_2]_2Ba + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.4	3.4 pCt.
Ba	27.1	27.4 »

Neben Biäthylcyanursäure entsteht sets noch die freie Cyanursäure.

Aus dem oben Angeführten folgt, dass bei Einwirkung des Jodäthyls nicht nur das Kalium-, sondern auch ein Wasserstoffatom im primären Kaliumcyanurats durch die Aethylgruppe ersetzt wird:

$$2\,C_3N_3H_2KO_3 + 2\,C_2H_5J = C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2 + C_3N_3O_3H_3 + 2\,KJ.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 101.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2796.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 109, 112.

Beim Erhitzen des Jodäthyls mit secundärem Kaliumcyanurat bildet sich neutraler Isocyanuräther (Schmp. 95) neben der freien Cyanursäure.

Die Elementaranalyse des Isoäthers gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.4 pCt.
H	7.0	7.2 »

Aus den eben angeführten Versuchen folgt, dass die Natur der Salze keine Rolle bei der Bildung der Aether der Cyanursäure spielt; wie aus dem Silbersalz, so bilden sich auch aus den Alkalisalzen nur Isocyanuräther. Um den Einfluss der Temperatur zu studiren, untersuchte ich jetzt die Einwirkung von Jodäthyl auf Silbercyanurat unter verschiedenen Bedingungen.

Silbercyanurat und Jodäthyl mit gleichem Volum Aether verdünnt, setzt sich leicht um, wenn man die Mischung in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 98—99° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Aether von gebildetem Jodsilber befreit. Die ätherische Lösung lieferte beim Abdampfen einen dicken, in Wasser unlöslichen Syrup, in welchem man manchmal Krystalle bemerken konnte. Schon eine vorläufige Probe mit Quecksilberchlorid und Erhitzen mit Alkalien zeigte die Gegenwart beider isomeren Cyanuräther. Um sie zu trennen, wurde der Syrup in kochendem wässerigen Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Isocyanuräthyläther in grossen, prismatischen Krystallen ab, die mehrfach aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 95° zeigten. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der empirischen Formel, $CONC_2H_5$, übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	50.70	50.29 pCt.
H	7.04	7.02 »

Aus der Mutterlauge scheidet sich noch etwas Isocyanurat und darauf, wenn schon der grösste Theil Alkohol verdunstet ist, fangen auch ölartige Tropfen an sich auszuscheiden, deren Quantität immer wächst. Versetzt man dieses Oel mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid beim Erhitzen, so löst es sich, und nach dem Erkalten scheiden sich charakteristische, seidenartige Nadeln des Doppelsalzes, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3 + HgCl_2$, aus.

Die Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Chlors festgestellt: gefunden wurden 14.5 pCt.; die Formel verlangt 14.6 pCt.

Jodmethyl verhält sich dem Jodäthyl ähnlich. Nach etwa 24stündigem Erhitzen mit Silbercyanurat auf 100°, wird der Inhalt der Röhre nach Absonderung des Aethers und des Ueberschusses von Jodmethyl mit siedendem Methylalkohol extrahirt. Die abfiltrirte

Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit siedendem Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten bilden sich prismatische, trübe Krystalle von Isocyanuräthyläther, die einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 176° zeigen.

	Berechnet	Gefunden
C	42.10	42.00 pCt.
H	5.26	5.44 »

Aus der Mutterlauge scheidet sich ein Gemenge von trüben Prismen und glänzenden Nadeln und zuletzt scheiden sich nur glänzende Krystalle aus. Nach wiederholter Krystallisation gelang es mir, aus den letzteren eine kleine Quantität des normalen Methylcyanurats mit dem Schmelzpunkt 132° zu erhalten, welcher mit Kaliumhydroxyd kein Methylamin und mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz bildete. Die Analyse des Aethers gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	42.10	41.9 pCt.
H	5.26	5.5 »

Aus diesen Beobachtungen, welche ich mehrmals wiederholte, ist zu ersehen, dass aus Silbercyanurat durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl nicht nur Isocyanuräther, sondern auch normale Cyanuräther sich bilden. Es ist zu bemerken, dass die Quantität der letzteren sehr klein war, das Hauptproduct ist immer Isocyanuräther, besonders wenig bildete sich Methyläther, was wahrscheinlich daher kommt, dass normaler Methyläther leichter in Isoäther übergeht.

Obwohl aus diesen Versuchen schon klar ist, dass Cyanursäure zu normalen Aethern, nicht aber zu Isoäthern gehört, besonders in Anbetracht der Fähigkeit der normalen Cyanuräther leicht in ihre Isomeren, nicht aber umgekehrt, sich zu verwandeln, fand ich es dem ungeachtet für unmöglich, mich mit diesen Versuchen zu begnügen, und studirte die Reaction des Jodäthyls und Jodmethyls unter anderen Bedingungen. Es erwies sich, dass Silbercyanurat sich sogar bei gewöhnlicher Temperatur umsetzt, wenn man dasselbe mit einem Ueberschuss von Jodäthyl versetzt. Anfangs findet die Reaction nicht statt, bald aber tritt sie ein, es bildet sich Jodsilber, die Flüssigkeit erwärmt sich und das Jodäthyl fängt an zu sieden. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Flüssigkeit nicht zum Sieden gebracht wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde der Ueberschuss von Jodäthyl abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach Abdampfen des Aethers erhielt ich einen Syrup, aus dem es mir nicht gelang, durch blosse Krystallisation aus wässerigem Alkohol den Isocyanuräther auszuscheiden. Der Syrup bestand hauptsächlich aus normalem Cyanuräthyläther. Um denselben von dem Isocyanuräther zu trennen, veranlasste ich zuerst die Ausscheidung des normalen Cyanuräthers durch Quecksilberchlorid; aus dem Filtrat, nach-

dem der Ueberschuss von Quecksilberchlorid abgesondert war, gelang es mir, etwas Isocyanuräther zu erhalten.

Mit Jodmethyl geht die Reaction ebenso, wie mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur. Auch in diesem letzten Falle war es möglich, viel mehr normales Cyanurat zu erhalten, als in dem Falle, wo die Reaction beim Erwärmen ausgeführt wurde.

Nach alledem scheint es mir, kann man mit vollem Rechte schliessen, dass man als normale Producte der Reaction der Jodalkyle auf Silbercyanurat die Cyanuräther, nicht aber Isocyanuräther betrachten muss, letztere aber ein Resultat der isomeren Verwandlung der ersteren sind. Daher gehört also die Cyanursäure derselben Reihe an, wie die normalen Cyanuräther, d. h. sie enthält drei Hydroxylgruppen vereinigt mit der Gruppe C_3N_3, welcher Schluss mit der Umwandlung der normalen Cyanuräther in Cyanursäure übereinstimmt.

Ein solcher Schluss auf die Constitution der Cyanursäure bestätigt sich nicht nur durch die oben beschriebenen Resultate, sondern durch die Eigenschaften eines neuen Derivates der Cyanursäure, welches ich durch

Einwirkung von Chloracetyl auf Silbercyanurat

erhielt.

Chloracetyl wirkt sehr energisch auf Silbercyanurat ein; es entwickelt sich Wärme und das Chloracetyl fängt an zu sieden. Um die Reaction etwas zu mässigen, ist es nöthig, das Chloracetyl mit zwei Volumen absoluten Aethers zu vermengen und gut gepulvertes Silbersalz in kleinen Portionen einzutragen, wobei der Kolben immer mit kaltem Wasser gekühlt werden muss. Nachdem eine grössere Quantität des Salzes hineingebracht ist, wird der Inhalt des Kolbens teigartig, in Folge der Ausscheidung des Chlorsilbers und der Acetylverbindung; daher muss man, damit die Masse beweglicher bleibt, noch etwas Aether beimengen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolben einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nachher der Aether abgedampft. Um die Acetylverbindung zu isoliren, erwies es sich am bequemsten, den Inhalt des Kolbens mit einem grossen Ueberschuss von siedendem Chloroform auszuziehen. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag der Acetylverbindung ab. Auf dem Filter gesammelt, wurde er mit Chloroform, dann mit absolutem Aether ausgewaschen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	42.3	41.8	42.0	—	pCt.
H	3.5	3.9	3.7	—	»
N	16.4	—	—	16.7	»

Aus diesen analytischen Daten ist zu ersehen, dass das Product der Einwirkung von Chloracetyl auf Silbercyanurat eine Cyanursäure ist, in welcher alle drei Wasserstoffatome durch Acetylgruppen substituirt sind, d. i.

$$C_3N_3O_3(COCH_3)_3.$$

Triacetylcyanurat schmilzt bei 170°, wobei es sich theilweise zerlegt. In Aether ist es unlöslich, in Chloroform schwer löslich; es löst sich in Essigsäureanhydrid, und die Gegenwart des letzteren im Product der Reaction ist wahrscheinlich die Ursache der Löslichkeit des Acetylderivats beim Extrahiren durch Chloroform. Dass sich wirklich Essigsäureanhydrid, nebst Triacetylcyanurat, im Producte der Reaction des Chloracetyls bildete, wurde dadurch bewiesen, dass das Filtrat von dem Acetylcyanurat nach Abdampfen des Chloroforms auf einem Oelbade fractionirt wurde; dabei gelang es mir, eine Flüssigkeit zu erhalten, die bei 138° siedet und die Eigenschaften des Essigsäureanhydrids besitzt.

Um die Bildung des Essigsäureanhydrids zu erklären, muss man annehmen, dass es sich direct aus dem Acetylcyanurat bildet, welches vielleicht während der Reaction sich theilweise in Essigsäureanhydrid und in ein Acetylderivat des inneren Anhydrids der Cyanursäure zersetzt, laut Gleichung:

$$C_3N_3O_3(COCH_3)_3 = (C_2H_3O)_2O + C_3N_3O_2(C_2H_3O).$$

Acetylcyanurat zersetzt sich wirklich beim Erhitzen über 170°; dabei destillirt eine Flüssigkeit mit scharfem Geruch, die bei 138° siedet und schwerer als Wasser ist; beim Erwärmen mit Wasser zerlegt sie sich in Essigsäure, mit Alkohol bildet sie Essigäther, d. h. sie hat alle Eigenschaften des Essigsäureanhydrids. In der Retorte bleibt ein fester Rückstand, der theilweise verkohlt und in Wasser und Essigsäure fast unlöslich ist. Wegen Mangel an Material und Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels habe ich diesen Rückstand nicht untersucht.

In Alkohol gelöst zersetzt sich das Acetylcyanurat Essigsäure ausscheidend; nach Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein krystallinisches Pulver, welches augenscheinlich aus einem Gemenge der Mono- und Biacetylcyanursäure und vielleicht auch Cyanursäure besteht. In Wasser gelöst zersetzt sich das Acetylcyanurat ebenfalls, besonders beim Erwärmen; die Flüssigkeit nimmt scharfen Geruch nach Essigsäure an, und aus der Lösung scheidet sich nach dem Erkalten Cyanursäure.

Ich bestimmte die Quantität der sich dabei bildenden Cyanursäure und erhielt folgende Resultate: 1.1990 g wurden in Wasser gelöst, die Lösung abgedampft und der trockene Rückstand bis 120° erhitzt. Ich erhielt 0.611 g Cyanursäure; es sollten 0.607 g erhalten werden.

Aus diesen Eigenschaften des Acetylcyanurats ist zu ersehen, dass dasselbe ein gemischtes Anhydrid ist und daher durch Wasser sich in Essigsäure und Cyanursäure zersetzt, laut Gleichung:

$$C_3N_3(O\,.\,COCH_3)_3 + 3H_2O = 3C_2H_4O_2 + C_3N_3O_3H_3.$$

Odessa. Universitätslaboratorium.

---

635. A. Lipp: Ueber δ-Hexylenglykol und sein Anhydrid.

[Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Durch die Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern wissen wir, dass Hydroxysäuren, welche das Hydroxyl in der γ- oder δ-Stellung besitzen, entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen unter Wasserabspaltung in die Lactone übergehen. Letztere kann man auch als Ester betrachten, das heisst als Anhydride zwischen Carbonsäuren und Alkoholen; nur findet die Anhydridbildung nicht zwischen zwei Molekülen statt, sondern sie entstehen durch Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls. Den Estern zur Seite stehen die Aether oder die Anhydride zwischen zwei Alkoholen. Zu diesen sind auch die Alkylenoxyde, wie Aethylenoxyd und Homologe desselben, zu rechnen. Bei ihrer Bildung findet die Wasserabspaltung gleichfalls innerhalb eines Moleküls statt; sie entstehen also ganz analog wie die Lactone. Daher konnte man auch erwarten, dass bei den Glykolen die Wasserabspaltung nach denselben Gesetzmässigkeiten stattfinde, wie bei den Hydroxysäuren, d. h. dass Glykole, welche ihre Hydroxyle in der γ- oder δ-Stellung haben, leicht, vielleicht schon spontan, Wasser abspalten und die entsprechenden Oxyde liefern. So könnte das γ-Hexylenglykol,

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}},$$

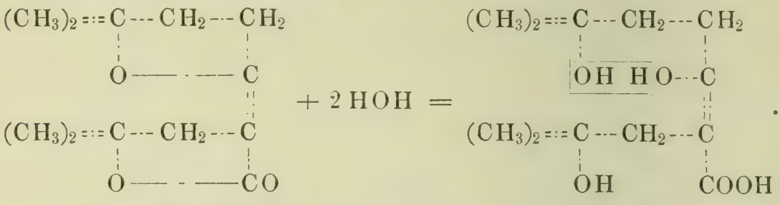
freiwillig in das Oxyd,

$$CH_3-CH_2-\underbrace{CH-CH_2-CH_2-CH_2}_{O},$$

übergehen. Ich möchte hierzu noch bemerken, dass ich die verschiedenen Glykole nach der Stellung der Hydroxyle als α-, β-, γ-, δ- u. s. w.

Glykole bezeichne, ganz entsprechend, wie die Hydroxysäuren benannt werden, wobei ich das letzte Kohlenstoffatom mit ω bezeichne[1]).

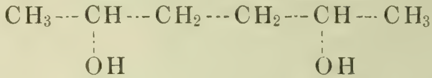
Zur gleichen Ansicht über das Verhalten der Glykole gelangte H. Erdmann[2]) und erklärte damit das Verhalten des Isocaprolactoïds zu kochendem Barytwasser. Dabei soll nämlich nicht nur die Lactonverbindung, sondern auch die des Alkylenoxyds, wie es nachstehende Formeln andeuten, gesprengt werden:



Letztere Verbindung, welche Glykol und Hydroxysäure zugleich ist, gehe durch spontane Anhydridbildung zwischen den Hydroxylen des Glykols in die entsprechende Hydroxysäure über.

In der Literatur findet sich kein Material, welches uns Aufschluss über das Verhalten der γ- und δ-Glykole geben könnte.

Zwar hat Wurtz[3]) aus Diallyl ein Hexylenglykol, von ihm Diallyldihydrat oder Pseudohexylglykol genannt, dargestellt, welches wahrscheinlich ein γ-Glykol von der Constitution



ist. Dasselbe scheint ziemlich beständig zu sein, da es sich unzersetzt destilliren lässt. Wurtz hatte wahrscheinlich auch das Anhydrid dieses Glykols unter Händen und nannte es Diallylmonohydrat oder Hexylenpseudoxyd. Aber die Bildung dieser Verbindung aus zweifach jodwasserstoffsaurem Diallyl (α-γ-Hexylenjodür) und feuchtem Silberoxyd, wobei man das Glykol hätte erwarten sollen, spricht gerade gegen die Beständigkeit des Pseudohexylglykols.

Das Hexylenpseudoxyd wurde später auch von Jekyll[4]) durch Behandlung von Diallyl mit concentrirter Schwefelsäure und darauf folgendes Versetzen der erhaltenen Lösung mit Wasser dargestellt. Wie aus dem Aethylen bei gleicher Behandlung Aethylalkohol entsteht, so wird hierbei zunächst das Pseudohexylglykol sich gebildet haben, das unter Wasserverlust in Hexylenpseudoxyd überging.

---

[1]) Vergl. Baeyer, diese Berichte XVII, 960.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 228, 183.

[3]) Ann. chim. phys. [4] 3, 129 und Jahrb. d. Ber. 1864, 510.

[4]) Zeitschrift für Chemie 1871, 36.

Es war deshalb von Interesse, das Verhalten eines δ-Hexylenglykols kennen zu lernen, welches nachstehend beschrieben ist.

Um zu diesem Glykol zu gelangen, stellte ich zunächst aus Acetessigester und Trimethylenbromür den Brompropylacetessigester dar. Letzterer zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Kohlensäure, Alkohol und das Bromür, CH_3---CO---CH_2---CH_2---CH_2---CH_2Br, welches dabei grösstentheils in Bromwasserstoff und den Alkohol CH_3---CO---CH_2---CH_2---CH_2---CH_2OH zersetzt wird. Dieser geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam quantitativ in δ-Hexylenglykol über.

Brompropylacetessigester,

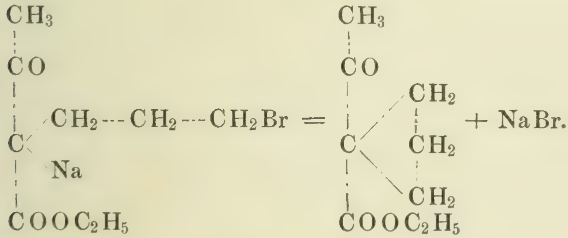
CH_3
¦
CO
¦
CH---CH_2---CH_2---CH_2Br
¦
$COOC_2H_5$

Obgleich Perkin jun. [1]) schon Trimethylenbromür auf Natriumacetessigester einwirken liess, so ist doch nicht sicher ermittelt, in welcher Weise hierbei die Reaction verläuft. Perkin erhielt beim Erhitzen von 1 Molekül Acetessigester, 1 Molekül Natriumalkoholat und 1 Molekül Trimethylenbromür bis zur neutralen Reaction und wiederholtem Zusatz von Natriumalkoholat und Kochen Trimethylenacetessigester. Den dabei stattfindenden Process drückte er in folgender Weise aus:

I.

CH_3—CO—CHNa—$COOC_2H_5$ + CH_2Br—CH_2—CH_2Br = CH_3—CO—CH(CH_2---CH_2---CH_2Br)—$COOC_2H_5$ + NaBr

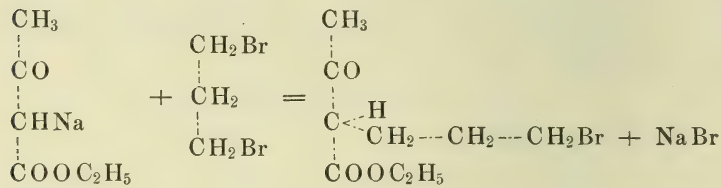
II.



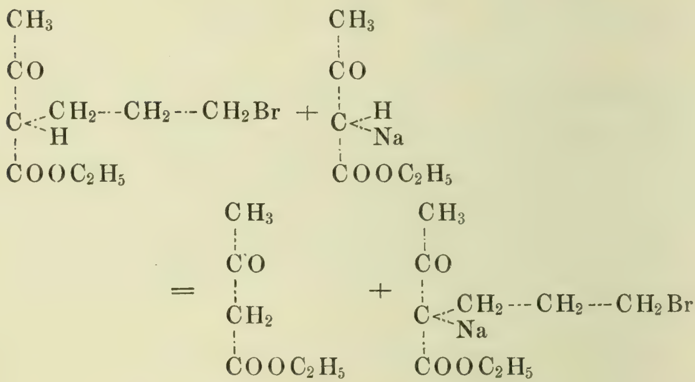
[1]) Diese Berichte XVI, 208 und 1787.

Es würde also dabei als Zwischenproduct Brompropylacetessigester, der nicht isolirt worden ist, auftreten. Aber es war auch denkbar, dass sich ein solches Zwischenproduct nicht bildet und dass selbst bei Anwendung von nur 1 Molekül Natriumäthylat Trimethylenacetessigester unter Rückbildung von Acetessigester entsteht, wie es nachstehende Gleichungen verdeutlichen:

I.



II.



Aus letzterer Verbindung tritt dann Bromnatrium aus, und es entsteht Trimethylenacetessigester.

In diesem Sinne verläuft nach Perkin und Bellenot[1]) die Reaction bei der Einwirkung von Trimethylenbromür auf Natriumparanitrobenzoylessigester. Ebenso lässt sich aus den Versuchen von Röder[2]) schliessen, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Aethylenbromür auf 1 Molekül Natriummalonsäureester gleich beide Wasserstoffatome des CH_2-Radicals der Malonsäure substituirt werden.

Nach diesen Resultaten hätte man erwarten können, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Trimethylenbromür auf 1 Molekül Natriumacetessigester hauptsächlich Trimethylenacetessigester entstehe. Indessen hat der Versuch gezeigt, dass hierbei der letztere jedenfalls

[1]) Diese Berichte XVIII, 951.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 13. — Vergl. auch Perkin, diese Berichte XVII, 323.

nur in geringer Menge gebildet wird, während hauptsächlich Brompropylacetessigester auftritt.

Zu seiner Darstellung löste ich 6 g Natrium in 60 g absoluten Alkohols, setzte das Alkoholat allmählich zu 32 g Acetessigester und den entstandenen Natriumacetessigester zu 80 g Trimethylenbromür. Durch ein halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Reaction beendigt.

Der Alkohol wird so gut als möglich auf dem Wasserbad abdestillirt, wobei auch unverändertes Trimethylenbromür übergeht. Aus dem Rückstand fällt man durch Wasser Brompropylacetessigester, schüttelt diesen mit verdünnter Kalilauge, welche unveränderten oder zurückgebildeten Acetessigester auflöst, während der Brompropylacetessigester dadurch nicht verändert wird. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat erhält man so 70—75 pCt. der theoretisch zu erwartenden Ausbeute an Brompropylacetessigester, der mit etwas Trimethylenbromür verunreinigt ist, wie folgende Brombestimmungen zeigen.

I. 0.3695 g Substanz gaben 0.2845 g AgBr

II. 0.4080 g » » 0.3155 g »

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für CH_3---CO---CH(CH_2---CH_2---CH_2Br)COOC_2H_5
Br	32.74	32.88	31.87 pCt.

Durch fractionirte Destillation kann er von dem Trimethylenbromür nicht befreit werden, weil beim Destilliren, wenigstens unter gewöhnlichem Luftdruck, Zersetzung eintritt. Wahrscheinlich enthält er auch noch etwas Trimethylenacetessigester, da bei seiner Bildung aller Natriumacetessigester verbraucht wurde, trotzdem nicht alles Trimethylenbromür an der Reaction theilnahm. Ich verwendete keine weitere Sorgfalt auf seine Reinigung, da aus der unten beschriebenen Zersetzungsweise unzweifelhaft hervorgeht, dass er der Hauptsache nach aus Brompropylacetessigester besteht.

In Wasser ist er unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers. Von Kalilauge wird er nicht aufgelöst. Eisenchlorid erzeugt keinerlei Färbung. Während er gegen kochende Kalilauge ziemlich beständig ist, wird er beim Erhitzen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure leicht zersetzt. Schon beim Kochen mit 5procentiger Salzsäure zersetzt er sich ziemlich rasch unter Kohlendioxydentwicklung in Alkohol und Brombutylmethylketon, wie es nachstehende Gleichung ausdrückt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH\,CH_2\,CH_2\,CH_2Br \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH_2Br \end{array} + HOC_2H_5 + CO_2.$$

Da das Brombutylmethylketon von heissem Wasser sehr leicht zersetzt wird, indem an die Stelle des Broms Hydroxyl tritt und Bromwasserstoff entsteht, so tritt beim Kochen des Brompropylacetessigesters mit verdünnten Säuren hauptsächlich Acetobutylalkohol auf.

Merkwürdig ist die Zersetzung, welche er unter dem Einfluss alkoholischen Ammoniaks erfährt. Es entsteht dabei Bromammonium und der bei 223—225^0 siedende Trimethylenacetessigester.[1])

Normal-Acetobutylalkohol,

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH.$$

Er wird durch Kochen von 50 g Brompropylacetessigester, 50 g Wasser und 20 g Salzsäure von 1.1 spec. Gewicht am aufsteigenden Kühler bis zum Verschwinden der Kohlendioxydentwicklung erhalten. Nach etwa 1 stündigem Erhitzen ist die Reaction beendigt. Die gekochte Flüssigkeit, die ausser dem Acetobutylalkohol auch noch ein Oel, bestehend aus Trimethylenbromür (aus dem unreinen Brompropylacetessigester stammend) und Brombutylmethylketon, enthält, wird nach dem Erkalten davon getrennt und theilweise abdestillirt, wodurch die geringe Menge der gelösten Bromüre und ein Theil des entstandenen Aethylalkohols entfernt werden. Nach dem Erkalten wird mit Kaliumcarbonat übersättigt. Der Acetobutylalkohol vermengt mit etwas Aethylalkohol scheidet sich dann als schwach gelblich gefärbte Oelschicht ab, die mittelst Scheidebürette getrennt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet wird. Um das Product von dem Aethylalkohol zu befreien, stellt man es 2—3 Tage über Schwefelsäure. Man erhält so 65—70 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Acetobutylalkohol, der schwach gelblich gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig flüchtig ist. Er bildet eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. In

---

[1]) Diese Berichte XVI, 208.

Wasser, Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich, mit den Dämpfen kochenden Wassers kaum flüchtig.

Sein Siedepunkt liegt bei 154—155° unter 718 mm Druck, dabei scheint aber eine geringe Zersetzung stattzufinden, da sich das farblose Destillat nicht mehr ganz klar in Wasser auflöst. Wie aus der Analyse III, welche von destillirtem Acetobutylalkohol ausgeführt wurde, zu ersehen ist, wird beim Destilliren wahrscheinlich etwas Wasser abgespalten. Sein spec. Gewicht ist bei $0^0 = 1.0143$.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.	0.180 g	Substanz	gaben	0.173 g	H_2O	und	0.4075 g CO_2.
II.	0.227 g	»	»	0.214 g	»	»	0.516 g »
III.	0.2125 g	»	»	0.202 g	»	»	0.487 g »

Berechnet für $CH_3CO(CH_2)_3CH_2OH$		Gefunden I.	II.	III.	
C	62.06	61.73	61.98	62.49	pCt.
H	10.35	10.61	10.44	10.54	»

Beim Erhitzen mit starkem Brom- oder Chlorwasserstoff geht der Acetobutylalkohol in die entsprechenden Halogenüre über.

Er ist ein primärer Ketonalkohol und als solcher der erste Repräsentant dieser Körperklasse, welcher in der Fettreihe rein dargestellt ist. Er ist homolog mit dem Acetol von Emmerling und Wagner[1]), das bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte, und isomer mit dem Diacetonalkohol von Heintz.[2]) Der Diacetonalkohol ist ein tertiärer Ketonalkohol und siedet auffallender Weise höher als der Acetobutylalkohol, nämlich bei 163.5—164.5°.

Während das Acetol ausgezeichnet ist durch seine stark reducirenden Eigenschaften, wirkt der Acetobutylalkohol weder auf Fehling'sche Lösung noch auf ammoniakalische Silberlösung. Dagegen wird er durch eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat sehr leicht oxydirt und zwar zu Acetobuttersäure, welche in allen ihren Eigenschaften mit der von Wolff[3]) durch Kochen von Acetoglutarsäureester mit Salzsäure erhaltenen Acetobuttersäure übereinstimmt.

Brombutylmethylketon, $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2Br$.

Das Hydroxyl des Acetobutylalkohols lässt sich leicht durch Brom oder Chlor ersetzen, und man kann von demselben ausgehend, ohne besondere Mühe zum reinen Brombutylmethylketon gelangen, welches nur schwer aus dem Brompropylacetessigester erhalten wird,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 27.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 178, 342.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 130.

weil es daraus entstanden immer mit Trimethylenbromür verunreinigt ist, von dem es nicht ganz zu befreien ist. Wird Acetobutylalkohol mit etwa der 5 fachen Menge starker Bromwasserstoffsäure destillirt, so erhält man im Destillat ein schweres, angenehm riechendes Oel. Nach dem Abheben, Waschen mit etwas Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat ist es reines Brombutylmethylketon.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

I. 0.2165 g Substanz gaben 0.1285 g H_2O und 0.3185 g CO_2.

II. 0.2150 g Substanz gaben 0.0130 g Ag und 0.202 g AgBr.

Berechnet für $CH_3CO(CH_2)_3CH_2Br$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	40.12	40.22	—	pCt.
H	6.55	6.14	—	»
Br	44.41	—	44.68	»

Das Brombutylmethylketon bildet ein farbloses Oel von angenehmem Geruch. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. In heissem Wasser löst es sich allmählich auf und zersetzt sich in Bromwasserstoff und Acetobutylalkohol.

Durch einstündiges Erhitzen mit etwa der zehnfachen Wassermenge auf dem Wasserbad wurden 96 Procent in Bromwasserstoff und Acetobutylalkohol zersetzt. Das Brombutylmethylketon siedet unter 718 mm Druck bei 214—216°.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf dieses Bromür. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt alles Brom als Bromammonium aus und es entsteht eine Base von stark piperidinähnlichem Geruch, über welche ich demnächst Genaueres mittheilen werde. Auf ähnliche Weise wie das Brombutylmethylketon wird auch die entsprechende Chlorverbindung erhalten, die gleichfalls ein schweres, angenehm riechendes Oel bildet, das bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich ist.

δ-Hexylenglycol, $CH_3CHOHCH_2CH_2CH_2CH_2OH$.

Der Acetobutylalkohol geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam glatt in δ-Hexylenglycol über. Zur Darstellung des letzteren werden 10 g des Ketonalkohols mit 30 g Wasser versetzt und in 4 Abschnitten je 50 g 3 procentiges Natriumamalgam hinzugesetzt, also im Ganzen 200 g (berechnet 153 g). Es findet von selbst geringe Erwärmung statt. Damit die Reduction rascher verläuft, erhitzte ich auf 60—70° und neutralisirte von Zeit zu Zeit mit Salzsäure.

Nach beendigter Reduction wird mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, filtrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt. Dadurch scheidet

sich ein farbloses, dickes Oel ab, das ich abhob und die Lösung mit Aether ausschüttelte. Das abgehobene Oel wird gleichfalls in Aether gelöst und die gesammte ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging das δ-Hexylenglycol bei 234—235° unter 710 mm Druck über. Die Analyse davon gab nachstehende Zahlen:

I. 0.1695 g gaben 0.1835 g H_2O und 0.3795 g CO_2.

II. 0.1980 g gaben 0.2160 g H_2O und 0.4450 g CO_2.

Berechnet für		Gefunden	
$CH_3CHOH(CH_2)_3CH_2OH$		I.	II.
C	61.01	61.05	61.30 pCt.
H	11.86	12.03	12.12 »

Der δ-Hexylenglycol ist also beständig und verliert selbst bei seinem ziemlich hohen Siedepunkt kein Wasser.

Er bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether, namentlich wenn er nicht ganz wasserfrei ist. Sein Geschmack ist etwas bitter und sein Geruch schwach. Beim Abkühlen auf —18° wird er sehr zähe, aber nicht fest. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° = 0.9809.

Wird δ-Hexylenglycol mit rauchender Salzsäure auf 100° erwärmt, so scheidet sich eine schwach gefärbte Oelschicht auf der Oberfläche ab, die grösstentheils aus dem entsprechenden Monochlorhydrin mit wenig Hexylenchlorür besteht. Es ist schwerer wie reines Wasser und darin fast unlöslich. Sein Geruch ist angenehm. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1755 g Substanz gaben 0.175 g AgCl und 0.0125 g Ag.

	Berechnet	Gefunden
Cl	26.0	26.95 pCt.

Das Chlor wird durch alkoholisches Kali ziemlich schwierig vollständig herausgenommen.

Mit Salzsäure wiederholt im Wasserbad erhitzt, entsteht Hexylendichlorür, welches sich auch bildet, wenn man das δ-Hexylenoxyd auf gleiche Weise behandelt.

δ-Hexylenoxyd,

$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$

O (verbunden mit CH und dem endständigen CH_2)

Werden 10 g δ-Hexylenglycol in 30 g einer Mischung von 2 Gewichts-Theilen Schwefelsäure und 1 Gewichts-Theil Wasser aufgelöst und etwa 1 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, so wird Wasser abgespalten und es entsteht δ-Hexylenoxyd. Beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser schied sich eine leichte, ätherisch

riechende Flüssigkeit ab, die ich mit Wasserdampf übertrieb, mit Kaliumcarbonat aus dem Destillat vollständig abschied und nach dem Abheben mit Kaliumcarbonat trocknete. Beim Destilliren geht sie fast vollständig zwischen 103—104° über, bei 720 mm Druck. Nur eine geringe Menge siedete höher und war wahrscheinlich polymerisirtes Hexylenoxyd. Ich erhielt aus 10 g Glycol 6.5 g statt 8.5 g Hexylenoxyd.

Die Elementaranalyse gab nachstehende Resultate:

I. 0.165 g Substanz gaben 0.1845 g H_2O und 0.4375 g CO_2.

II. 0.240 g Substanz gaben 0.262 g H_2O und 0.6325 g CO_2

Berechnet für $C_6H_{12}O$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	72.00	72.30	71.87 pCt.
H	12.00	12.42	12.12 »

Das δ-Hexylenoxyd ist eine sehr leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von starkem Geruch, der in verdünntem Zustande dem des Aethyläthers zum Verwechseln ähnlich ist. In Wasser löst es sich ziemlich schwer auf und kann aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden werden. Eine kalt gesättigte, wässrige Lösung trübt sich beim Erhitzen. In Aether und Alkohol löst es sich sehr leicht. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 0.8739. Es reducirt weder Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung.

Während die Alkylenoxyde, bei denen das Sauerstoffatom an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden ist, die man α-Alkylenoxyde nennen kann, wie das Aethylenoxyd[1]), Propylenoxyd, die beiden Butylenoxyde, die verschiedenen Amylenoxyde, das Methylpropyläthylenoxyd und Tetramethyläthylenoxyd[2]) schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen auf 100° sich mit den Bestandtheilen des Wassers verbinden und in die entsprechenden Glycole übergehen, ist dies beim δ-Hexylenoxyd nicht der Fall. Ich erhitzte es 60 Stunden lang mit der zehnfachen Menge Wasser auf 110—115°, ohne dass es sich veränderte.

Auch beim je 3stündigen Erhitzen mit Wasser auf 150°, 200° und 225—230° blieb es unverändert.

Ebenso auffallend ist seine Beständigkeit gegen Ammoniak. Da sich das Aethylenoxyd[3]) sehr leicht mit Ammoniak verbindet, so hätte man auch erwarten können, dass das δ-Hexylenoxyd sich mit Ammoniak zu

$$\begin{array}{l} CH_3\,CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; OH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; NH_2 \end{array}$$

[1]) Würtz, Ann. Chem. Pharm. 113, 255.

[2]) Eltekow, diese Berichte XVI, 397.

[3]) Würtz, Ann. Chem. Pharm. 114, 51; 121, 226.

oder wahrscheinlicher unter Wasseraustritt zu einem methylirten Piperidin,

$$\begin{array}{c} CH_3 - - - CH\,CH_2 - - - CH_2 - - - CH_2\,CH_2 \\ \diagdown \qquad\qquad \diagup \\ NH \end{array}$$

verbinde.

Indessen zeigte der Versuch, dass das δ-Hexylenoxyd weder von wässrigem noch von alkoholischem Ammoniak bei 2—3stündigem Erhitzen auf 100⁰, 150⁰ oder 200⁰ verändert wird.

Es unterscheidet sich also das δ-Hexylenoxyd in seinem Verhalten zu Wasser und Ammoniak sehr wesentlich von den bisher bekannten Alkylenoxyden.

So beständig es gegen diese Agentien ist, so leicht wird es von Salzsäure verändert. Schon beim wiederholten Erhitzen mit Salzsäure von 1.1 specifischem Gewicht im Wasserbad geht es in das beim δ-Hexylenglycol erwähnte Monochlorhydrin über:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots \\ (CH_2)_3 \rangle O \\ \vdots \\ CH_2 \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CHCl \\ \vdots \\ (CH_2)_3 \\ \vdots \\ CH_2OH \end{array}$$

Beim wiederholten Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht Hexylendichlorür, das man auch aus dem Glycol erhält; es ist ein schweres, angenehm riechendes Oel, das in Wasser unlöslich ist. Das Verhalten zu verdünnter Salzsäure und der niedere Siedepunkt des δ-Hexylenoxyds sind eine Hauptstütze für seine Constitution. Es findet daher beim Erhitzen des δ-Hexylenglycols mit Schwefelsäure die Wasserabspaltung nicht in der Weise statt, wie bei den α-Glycolen unter dem Einflusse wasserentziehender Substanzen. Bei diesen verbindet sich das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser und es entstehen je nach der Constitution des betreffenden Glycols ein oder zwei ungesättigte Alkohole, die sich sogleich zu Aldehyd oder Keton umsetzen. So giebt das Isopropyläthylenglycol[1]) die beiden Alkohole:

$$\begin{array}{l} C_3H_7 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\vdots \\ CHOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_3H_7 \\ \vdots \\ COH \\ \vdots\vdots \\ CH_2 \end{array},$$

von denen sich der erstere in Valeraldehyd, der letztere in Isopropyl-

[1]) Flawitzky, diese Berichte X, 2240.

methylketon verwandelt. Aehnlich scheint sich das Propylenglycol[1]) zu verhalten, während das Aethylenglycol[2]) nur einen ungesättigten Alkohol, daher auch nur Aldehyd geben kann.

Verhielte sich das δ-Hexylenglycol ebenso wie die α-Glycole, so müsste bei der Behandlung mit Schwefelsäure der jedenfalls beständige, ungesättigte Alkohol, $CH_3 - CH = CH - (CH_2)_2 CH_2 OH$, entstehen. Es unterscheidet sich dadurch das δ-Hexylenglycol sehr wesentlich von den bisher bekannten Glycolen. Diese Anhydridbildung findet nicht blos beim Erhitzen mit 66 procentiger Schwefelsäure statt, sondern es entsteht δ-Hexylenoxyd auch, wenn man δ-Hexylenglycol etwa 1 Stunde mit 1 procentiger Schwefelsäure auf 150—160° erhitzt. In der That findet also beim δ-Hexylenglycol und wahrscheinlich bei allen δ-Glycolen eine leichtere Anhydridbildung statt, wie bei den α-Glycolen.

Das Gleiche gilt wohl auch von den γ-Glycolen. Versuche über γ-Pentylenglycol sind im Gange.

München, den 8. December 1885.

---

636. G. Lunge und Jak. Schmid: Ueber die Grenzen der Umwandlung von Natriumcarbonat in Natriumhydrat durch Kalk.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist seit langem bekannt, dass, um Lösungen von Alkalicarbonaten durch Kalk kaustisch zu machen, gewisse Concentrationsgrenzen nicht überschritten werden dürfen. Liebig (Poggendorff's Annalen 24, 366) erwähnt es als etwas damals (i. J. 1832) noch nicht bekanntes, dass beim Kochen von 1 Theil Kaliumcarbonat, 4 Theilen Wasser und gelöschtem Kalk dem Kali keine Kohlensäure entzogen werde, was erst beim Verdünnen mit noch 6 Theilen Wasser auftrat. Umgekehrt vermöge ätzendes Kali in ganz concentrirter Lösung dem Calciumcarbonat Kohlensäure zu entziehen. Nach Watson (Phil. Mag. 3, 314) würde freilich bei einer Auflösung von 1 Theil Kaliumcarbonat in 4 Theilen Wasser durch Kochen mit Kalk schon $^4/_5$ des Kalis in KOH um-

---

[1]) Würtz, Ann. Chem. Pharm. 105, 204; Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 192, 63; Eltekoff, diese Berichte XI, 990; Flawitzky, diese Berichte XI, 1256.

[2]) Würtz, Ann. Chem. Pharm. 108, 86.

gewandelt, bei 5 Theilen Wasser schon $^{20}/_{21}$, bei 8 Theilen fast alles. Die Genauigkeit dieser Angaben darf man bezweifeln; viel wahrscheinlicher klingt die Angabe von Mitscherlich (Lehrb. der Chemie II, 15), wonach bei 10 Theilen Wasser auf 1 Theil Kaliumcarbonat die Kaustizirung noch nicht ganz vollständig sei, vielmehr erst bei 50 Theilen Wasser.

Niemand wird bezweifeln, dass ähnliche Verhältnisse auch bei der Umwandlung von Natriumcarbonat in Aetznatron obwalten; es sind uns jedoch in der Literatur keine hierauf bezüglichen Daten aufgestossen. Immerhin war es allgemein bekannt, dass man auch hierbei nur in verdünnten Lösungen arbeiten dürfe, und wurde dies auch bei der technischen Darstellung von Natronlauge und fester kaustischer Soda stets beobachtet (vergl. Lunge's Sodaindustrie II, 526). Man wusste in der Praxis ganz gut, wovon wir in Lehrbüchern nichts finden können, dass selbst bei verdünnteren Laugen innerhalb der technisch möglichen Grenzen eine vollständige Umwandlung von Natronlauge nicht stattfindet. Um auch etwas concentrirtere Lösungen besser zu kaustiziren, schlugen E. W. Parnell & Simpson (Engl. Pat. No. 4144 vom 7. Nov. 1877) vor, diese Operation unter Druck vorzunehmen, was die Umwandlung des Natriumcarbonat in Natronlauge erheblich befördern solle; aber bestimmte Angaben quantitativer Art fehlen sowohl in der Patentbeschreibung wie in der Literatur. In der Praxis hat sich übrigens Parnell & Simpson's Verfahren auf die Länge nicht bewährt, woraus freilich noch nicht folgt, dass die ihm zu Grunde liegende Annahme eine falsche sein müsse.

Da eine genauere Feststellung der Thatsachen von wissenschaftlichem und technischem Interesse schien, so wurden zu diesem Zwecke eine Anzahl von Versuchen unternommen, bei denen nur der Punkt berücksichtigt wurde, wieviel unverändertes Natriumcarbonat neben Natriumhydrat in den kaustischen Laugen vorhanden war. Der gleichfalls mit der Concentration zusammenhängende und sehr wichtige Punkt, wie es sich mit der Bildung von unlöslichen Natriumverbindungen (Natronkalk oder Gay-Lussit) verhält, durch welche erhebliche Verluste verursacht werden, ist in die hier zu besprechende Untersuchung nicht mit hineingezogen worden.

Die Versuche für gewöhnlichen Luftdruck wurden in der Art angestellt, dass man Lösungen von reiner Soda von verschiedener Concentration mit überschüssigem Kalk je eine Stunde, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, in einer blanken Eisenschale zum Kochen erhitzte. Die Versuche für Hochdruck wurden in kupfernen Röhren mit eingeschraubten Stöpsel vorgenommen, wobei das unumgänglich nothwendige Umrühren der Mischung dadurch bewirkt wurde, dass man in jede Röhre einige Kieselsteine mit einbrachte und den zur Erhitzung der Röhren dienenden Schiessofen an zwei starken Drähten

aufhing, so dass man ihn während des einstündigen Erhitzens fortwährend erst nach der einen, dann nach der anderen Seite neigen konnte. Die dabei hin und her rollenden Steinchen müssen in der That, wie aus den gut stimmenden Resultaten der Einzelversuche hervorgeht, eine gründliche Mischung bewirkt haben.

Die Analyse der erhaltenen kaustischen Laugen wurde in der Weise gemacht, dass man den genannten alkalimetrischen Titer mittelst Methylorange und den Gehalt an Natriumhydrat mittelst des Verfahrens von Cl. Winkler (Zusatz von Chlorbaryum und von Phenolphtaleïn als Indicator, Austitriren mit Oxalsäure bis zum Verschwinden der Farbe) feststellte, mit mindestens zwei Bestimmungen für jeden Einzelversuch. Für jeden Concentrationsgrad wurden zwei Einzelversuche angestellt.

A. Versuche bei gewöhnlichem Luftdruck.

Die Lauge enthält vor dem Kaustiziren:		Nach dem Kaustiziren sind vorhanden im Zustande von NaOH von 100 Theilen Natron:	
Proc. Na_2CO_3	Spec. Gew.	Versuch I	Versuch II
2	1.022 bei 15°	99.4	99.3 Theile
5	1.052 »	99.0	99.2 »
10	1.107 »	97.2	97.4 »
12	1.127 »	96.8	96.2 »
14	1.150 »	94.5	95.4 »
16	1.169 bei 30°	93.7	94.0 »
20	1.215 »	90.7	91.0 »

B. Versuche bei Hochdruck,

d. i. bei zwischen 148 und 153° schwankender Temperatur.

Vor dem Kaustiziren:		Nach dem Kaustiziren sind von 100 Theilen Natron vorhanden als NaOH:	
Proc. Na_2CO_3	Spec. Gewicht	Versuch I	Versuch II
10	1.107 bei 15°	97.06	97.5 Theile
12	1.127 »	96.35	96.8 »
14	1.150 »	95.6	96.6 »
16	1.169 bei 30°	95.4	94.8 »
20	1.215 »	91.66	91.61 »

Die Construction von Curven aus diesen Resultaten zeigt deren genügend nahe Uebereinstimmung und regelmässigen Verlauf. Uebrigens zeigt schon der blosse Anblick der Zahlen, dass durch die in der

Praxis höchst lästige Anwendung von Hochdruck bei verdünnteren Lösungen gar kein Vortheil und bei concentrirteren ein sehr geringer Vortheil in Bezug auf die Umwandlung von Na_2CO_3 in Natronlauge erreicht wird. Dass man die im Laboratorium erhaltenen Resultate nicht sofort auf die Praxis im Grossen übertragen kann, ist selbstverständlich; dass in der letzteren keine so gründliche Umwandlung wie im Kleinen stattfindet, geht u. A. aus den von Jurisch (Chem. Industrie 1880, S. 381) mitgetheilten Resultaten hervor, welche mit einem Versuchsapparate nach Parnell und Simpson'schen System erhalten waren, in dem man die Mischung 6 Stunden bei etwa 3 Atmosphären Ueberdruck mit mechanischem Umrühren kochte:

Spec. Gew. der Lauge vor der Behandlung	Umgewandelt in Natronlauge von 100 Theilen Natron
1.157	90.7 Theilen
1.177	90.6 »
1.155	91.9 »

Parnell selbst will bei 3.3 Atmosphären Druck und beim Absetzenlassen des Kalkbreis im Kessel selbst[1]) bis auf 95 — 96 pCt. NaOH von dem Gesammtnatron gekommen sein, wenn er Laugen von 1.16 — 1.18 specifischem Gewicht anwendete (Jurisch, a. a. O. S. 379). Als Gegenstück führt Jurisch an, dass man in Widnes gute Resultate bei Laugen von 1.135 — 1.160 specifischem Gewicht auch ohne Druck erhalten habe, wenn man das Umrühren mit dem Kalk unter Einblasen von Dampf und Luft sehr lange fortsetzte.

Dass in der That die Anwendung von Hochdruck die Umwandlung in Natronlauge nicht wesentlich befördert, dass man diese aber durch gründlicheres Umrühren, als dies gewöhnlich im Grossen geschieht, erreichen könne, wird durch unsere Beobachtungen im Laboratorium sehr wahrscheinlich gemacht.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Dies geschah, um eine Rückbildung von Na_2CO_3 während der Aufhebung des Druckes zu vermeiden, ist aber, abgesehen von dem Zeitverluste, in der Fabrikpraxis darum kaum ausführbar, weil der Kalkbrei sich sehr fest an das Rührwerk ansetzen wird.

637. G. Lunge: Zur Kritik verschiedener für die Maassanalyse neu vorgeschlagener Indicatoren.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Zahl der in neuerer Zeit für die Alkalimetrie und Acidimetrie in Vorschlag gebrachten Indicatoren ist schon eine ungemein grosse, und vermehrt sich fortwährend, was nicht verhindert, dass viele chemische Institute so gut wie gar keine Notiz von ihnen nehmen und nach wie vor beim Unterricht die durch die Zeit anscheinend geheiligte Lackmustinctur ganz oder fast ausschliesslich anwenden. Dies ist befremdlich, nicht nur weil die Lackmustinctur gegenüber mehreren dieser neuen Indicatoren in Bezug auf Bequemlichkeit und Empfindlichkeit weit zurücksteht, sondern namentlich auch, weil schon längst bekannt ist, dass durch das, bei Lackmustinctur ja häufig unvermeidliche, Kochen während der Titrirung ganz erhebliche Ungenauigkeiten durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase hervorgerufen werden, wenn man dabei (wie es wohl sehr oft vorkommt!) gewöhnliche, nicht böhmische Bechergläser oder Porzellanschalen anwendet. Wie jeder andere Chemiker, welcher darauf geachtet hat, habe auch ich reichliche Erfahrungen in dieser Beziehung gesammelt.

Verschiedene der neuen Indicatoren gestatten, da sie gegen Kohlensäure (auch Schwefelwasserstoff und andere sehr schwache Säuren) unempfindlich sind, ein Titriren in der Kälte, und sind mithin der Lackmustinctur schon darum vorzuziehen, sind aber ausserdem meist auch noch weit empfindlicher. Die Empfindlichkeit einer Anzahl von Indicatoren und ihre Anwendbarkeit für alle möglichen Einzelfälle ist namentlich von R. S. Thomson in umfassender und theilweise grundlegender Weise untersucht worden (Chemical News 47, 123; 135; 184; 49, 32; 38; 119; 52, 18; 29; auszüglich in diesen Berichten XVI, 976; 1513; XVII (Ref.) 117; 185; XVIII (Ref.) 582). Thomson findet, in Uebereinstimmung mit vielen anderen Beobachtern, das von mir 1878 vorgeschlagene Methylorange [1]) als einen der empfindlichsten und brauchbarsten Indicatoren für Alkalien, Mineralsäuren und viele andere Fälle. Die zuweilen gegen dasselbe erhobenen Einwendungen sind darauf zurückzuführen, dass man, trotz meiner Warnung, die Färbung zu intensiv macht oder in der Wärme titrirt, unter Umständen auch darauf, dass dem Betreffenden nicht

---

[1]) Dieser Körper, die Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, ist im Handel zuerst als »Poirrier's Orangé III«, dann auch als »Helianthin« aufgetreten. Letzteren Namen findet man aber auch anders verwendet, und habe ich daher den obigen, die Abstammung nach Art von »Methylviolett« einigermaassen andeutenden Namen vorgeschlagen, der sich ja auch schon ziemlich eingebürgert hat.

Methylorange, sondern eines der Witt'schen Tropaeoline geliefert worden ist, welche freilich als Farbstoffe weit besser, nämlich weniger säureempfindlich, aber gerade aus diesem Grunde als Indicatoren weniger brauchbar sind.

In letzter Zeit haben die HH. B. Fischer und O. Philipp (Arch. Pharm. [3] 23, 434; im Auszuge diese Berichte (Ref.) XVIII, 583) einen neuen Indicator empfohlen, welcher sich von dem Methylorange nur durch das Fehlen der Sulfogruppe unterscheidet, also einfach Dimethylamidoazobenzol ist. Nach ihnen soll dieser Körper dem Methylorange vorzuziehen sein, weil er bessere Farbenübergänge gäbe und empfindlicher sei. Ich habe diese Angaben geprüft, aber sie durchaus nicht bestätigt gefunden. Der neue Indicator giebt bei gleicher Concentration ganz ähnliche Nüancen und Farbenübergänge wie das Methylorange, ist aber nicht ganz so empfindlich wie dieses, was wohl daher kommen mag, dass er in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich ist. Meine Ergebnisse sind von Hrn. R. J. Thomson, den ich um vergleichende Prüfung beider Indicatoren ersuchte, nach gefälliger brieflicher Mittheilung desselben durchaus bestätigt worden. Der Indicator der HH. Fischer & Philipp ist keineswegs leichter darzustellen als das Methylorange (bei dem einfach Sulfanilsäure an die Stelle des Anilins tritt) und ist mithin in keiner Weise dem Methylorange vorzuziehen.

Es wurden ferner, namentlich in Verbindung mit den in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten Versuchen über die Umwandlung von Natriumcarbonat in Aetznatron, Versuche mit zwei neuen Indicatoren angestellt, welche R. Engel und J. Ville (Compt. rend. 100, 1074) zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauren Alkalien vorgeschlagen haben. Der erste derselben ist Indigblauschwefelsäure; aber mit dieser erhält man nur allmähliche Farbenübergänge und keine brauchbaren Analysen-Zahlen. Empfindlicher sollte das Baumwollblau C4L von Poirrier sein. Die Fabrik in St. Denis übersendete mir auf mein Ersuchen freundlichst ein Quantum dieses Farbstoffs. Bei dem Baumwollblau ist der Uebergang von hellrosa durch violett nach rein blau allerdings sehr schön, und scharf zu beobachten. Aber leider findet dieser Uebergang, wie genau ausgeführte Parallelversuche zeigten, ganz entschieden schon statt, ehe das ätzende Alkali vollständig gesättigt ist; statt 10.0 ccm der Normalsäure wurden im Durchschnitt nur 9.50 ccm verbraucht. Mithin wäre auch dieser Indicator weit davon entfernt, die für Analysen erforderliche Genauigkeit zu gewähren.

Die im Vorstehenden erwähnten Versuche sind ausser von mir selbst auch von den HH. Jakob Schmid und Gottfr. Hoffmann ausgeführt worden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

638. O. Billeter und A. Steiner: Ueber Toluylensenföl.

(Eingegangen am 27. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 10 Jahren beschrieb R. Lüssy[1]) unter dem Namen Toluylensenföl eine Verbindung, die er aus dem gewöhnlichen Toluylendiamin durch Ueberführen in einen Thioharnstoff und Zersetzen dieses letzteren mittelst Salzsäure erhalten hatte. Es ist dies, unseres Wissens, bis jetzt der einzige Versuch geblieben, Senföle zweiwerthiger Radicale darzustellen.

Um zu andern Gliedern dieser Körpergruppe zu gelangen, deren Untersuchung wir begonnen haben, schien uns die Methode von Rathke[2]) geeigneter als der von Lüssy eingeschlagene Weg. Ein erster Versuch mit Phenylendiamin führte zu einem Producte, welches, nach Zusammensetzung und chemischem Verhalten, das gewünschte Senföl sein musste, das aber in seinen übrigen Eigenschaften sich auffallend von dem Lüssy'schen Toluylensenföl unterschied; der neue Körper ist fest, gut krystallisirt, nicht leicht flüchtig und, wenigstens in der Kälte, fast geruchlos.

Dies veranlasste uns, vor Allem Lüssy's Arbeit zu wiederholen und seine Angaben näher zu prüfen. Wir beschränken uns heute darauf, über das Resultat dieser Prüfung zu berichten und behalten uns vor, demnächst auf den Hauptgegenstand unserer Untersuchung zurückzukommen.

Lüssy giebt an, sein Senföl zunächst erhalten zu haben durch Zersetzen des Toluylendithioharnstoffes mit concentrirter Salzsäure.

Zur Darstellung des Harnstoffs verfuhren wir nach Lüssy's Vorschrift, haben indessen an seinen Angaben Einiges zu berichtigen. Wird das Gemisch der Lösungen von Rhodankalium und schwefelsaurem Toluylendiamin auf dem Wasserbad eingedampft, so geht, selbst bei möglichst raschem Arbeiten, ein grosser Theil des zunächst entstehenden Rhodanates der organischen Base während dieser Operation schon in den Thioharnstoff über. Wenn es sich also nur um die Darstellung dieses letzteren handelt, so genügt es, das Lösungsgemisch einzudampfen, den Rückstand noch einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen und schliesslich mit Wasser auszukochen; der Harnstoff bleibt ungelöst zurück. Wird dagegen das Lösungswasser im luftverdünnten Raume, bei einer 40^0 nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt, so enthält der Rückstand die Gesammtmenge des Toluylendiaminrhodanates in unverändertem Zustande. Dasselbe

[1]) Diese Berichte VIII, 669.

[2]) Beilstein, 1. Aufl. 701.

kann dem Gemenge mittelst kalten Alkohols entzogen werden. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz stets als äusserst leicht löslicher Krystallbrei ab; gut ausgebildete Krystalle, wie Lüssy sie beschreibt, konnten wir nicht erhalten. Dagegen erwies sich die Verbindung als in der Kälte sehr beständig. Ein über 5 Wochen altes Präparat löst sich heute noch vollkommen klar in Wasser auf und giebt die Rhodanreaction in unverminderter Stärke.

Zur Umwandlung in Thioharnstoff ist mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erforderlich.

Der Toluylendithioharnstoff wurde gereinigt durch Umkrystallisiren aus etwa 70 procentiger Essigsäure oder mit concentrirter Salzsäure, wie unten angegeben. Er bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 206° (uncorrigirt), Lüssy fand 218°.

Rauchende Salzsäure löst den Harnstoff auf; aber selbst nach mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 120° bleibt der grösste Theil unzersetzt und scheidet sich aus der erwärmten Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert ab. Ein so erhaltenes Präparat, das den richtigen Schmelzpunkt zeigte, wurde analysirt. Stickstoff gefunden: 23.62 pCt., verlangt 23.33 pCt.

Wird das Einwirkungsproduct der Salzsäure mit Wasserdämpfen destillirt, so gehen sehr geringe Mengen eines in der Vorlage erstarrenden Körpers über, der in Petroleumäther aufgenommen und beim Verdunsten der Lösung in Form farbloser Nädelchen erhalten wurde. Er scheint mit dem, wie unten beschrieben, erhaltenen Senföl identisch zu sein. Ein Theil desselben ist ohne Zweifel durch die Salzsäure sofort weiter zersetzt worden.

Ein öliges Destillat trat nicht auf.

In zweiter Linie erhielt Lüssy sein Senföl aus dem *m*-Toluylendiphenylthioharnstoff, dem Vereinigungsproducte von Toluylendiamin mit Phenylsenföl.

Die Darstellung dieses Thioharnstoffs gelingt am Besten, wenn eine verdünnte Lösung der Ingredientien in Aetheralkohol sich selbst überlassen wird. Die Verbindung scheidet sich allmählich an den Gefässwänden in Form von sehr kleinen bis mehrere Millimeter im Durchmesser betragenden, isometrischen Krystallaggregaten ab, die gewöhnlich schwach gelblich gefärbt sind. Durch Auskochen mit Alkohol, worin der Harnstoff wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, lässt er sich leicht reinigen und stellt alsdann ein weisses Krystallpulver dar vom Schmelzpunkt 163° (statt 238°, Lüssy).

Beim Verdunsten einer concentrirteren alkoholischen oder ätherischen Lösung der Ingredientien wird eine harzige Masse erhalten, aus

welcher wir durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, wie Lüssy angiebt, kein reines Product gewinnen konnten. Das Harz wird übrigens nach tagelangem Stehen krystallinisch und liefert alsdann, mit Alkohol ausgekocht, den reinen Harnstoff.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4S_2$		Gefunden
N	14.28	14.67 pCt.
S	16.32	16.34 »

Mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt den Thioharnstoff und zwar, wie vorauszusehen, nach zwei Richtungen:

1. Die Ingredientien, Toluylendiamin und Phenylsenföl werden zurückgebildet:

$$C_7H_6(NH.CS.N|H|.C_6H_5)_2 = C_7H_6(NH_2)_2 + 2C_6H_5.NCS.$$

2. Es entstehen Anilin und Toluylensenföl:

$$C_7H_6(N|H|CS|.NH.C_6H_5)_2 = C_7H_6(NCS)_2 + 2C_6H_5NH_2.$$

Beim Abdestilliren mit Wässerdämpfen geht alles Phenylsenföl mit den ersten Antheilen über und wird durch einmaliges Wiederholen der Operation rein erhalten. Es wurde durch seine allgemeinen Eigenschaften — fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von bekanntem Geruch — und durch seine Verbindungen mit Ammoniak — Monophenylthioharnstoff, Schmelzpunkt 154° — und mit Anilin — Diphenylthioharnstoff, Schmelzpunkt 150° — genügend charakterisirt.

Der weiterhin übergehende Wasserdampf brachte einen in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrenden Körper, welcher durch wiederholtes Destilliren mit Wasser von Phenylsenföl befreit und durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt wurde. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in centimeterlangen, farblosen Nadeln ab. Schmelzpunkt 56°. Der Körper ist unzersetzt flüchtig; sein Dampf besitzt den charakteristischen Senfölgeruch, während die Krystalle nur einen schwachen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch zeigen. Die neue Verbindung, das *m*-Toluylendithiocarbimid (der Name Senföl passte nicht mehr wohl) ist identisch mit dem inzwischen viel vortheilhafter mittelst der Rathke'schen Reaction direct aus Toluylendiamin erhaltenen Senföle, desssen genaue Charakterisirung nächstens im Zusammenhang mit der Beschreibung von Isomeren und Homologen gegeben werden soll.

Was Lüssy als Toluylensenföl beschreibt, war also Phenylsenföl, vielleicht gemischt mit mehr oder weniger der Toluylenverbindung.

Es ist möglich, sogar wahrscheinlich, dass Salzsäure auf Toluylendiphenyldithiocarbimid noch in dem Sinne einwirkt, dass einerseits Anilin und Phenylsenföl abgespalten werden, andrerseits sich ein

Toluylenderivat bildet, das Amin und Thiocarbimid zugleich ist. Selbstverständlich würde das letztere der Destillation entgehen.

Jedenfalls ist der bei der Destillation mit Wasserdämpfen in Lösung verbleibende Rückstand viel complicirter zusammengesetzt als Lüssy annahm, und möge es uns, in Anbetracht der schon in weit einfacheren Fällen sehr mangelhaften Uebereinstimmung zwischen den Resultaten Lüssy's und den unseren, verziehen werden, dass wir, wenigstens vor der Hand, von einer Untersuchung dieses Rückstandes abgesehen haben.

Neuchâtel, chemisches Laboratorium der Akademie.

---

639. E. Erlenmeyer und J. Rosenhek: Ueber Carbostyril.

(Eingegangen am 10. Dec.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bei Versuchen, die Bestandtheile der Unterchlorigsäure an Chinolin zu addiren, haben wir neben anderen Lösungen dieser Säure auch die angewendet, welche durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit Borsäure erhalten wird.[1] Nach mehrtägiger Einwirkung derselben erhielten wir neben unverändertem Chinolin und anderen noch nicht vollständig untersuchten Producten eine erhebliche Menge von Carbostyril.

Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtung gemacht, dass das Carbostyril — auch das aus *o*-Nitro- resp. Amidozimmtsäure dargestellte — aus heissen, verdünnten, wässrigen Lösungen (etwa 1 : 100) beim Erkalten mit 1 Molekül Wasser krystallisirt und dann lange, sehr dünne, asbestähnliche Fäden bildet, die über Schwefelsäure und bei 100^0 verwittern. Aus concentrirteren wässrigen, wie aus alkoholischen Lösungen erhält man derbere prismatische, durchsichtige und glänzende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten.

Wir sind damit beschäftigt, die Wirkungsweise der Unterchlorigsäure auf Derivate des Chinolins und des Pyridins zu studiren. Nach einem vorläufigen Versuch scheint aus dem Pyridin selbst die dem Carbostyril entsprechende Verbindung nicht zu entstehen.

Wiesbaden, 8. December 1885. Dr. Schmitt's Laboratorium.

---

[1]) Vergl. R. Lauch, diese Berichte XVIII, 2287.

640. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin.

(Eingegangen am 14. December.)

In seiner Mittheilung[1]) »Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin« giebt C. Beyer an, dass entgegengesetzt unserer Angabe[2]) bei der Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin das α-γ-Dimethylchinolin nicht gebildet werde. Er spricht zugleich die Vermuthung aus, dass wir mit Kahlbaum'schem Aceton zweiter Qualität gearbeitet hätten, und dass die von uns erhaltene Chinolinbase nur einem Gehalt dieses unreinen Acetons an Methylacetal seine Entstehung verdanke. Wir können dem gegenübern versichern, dass wir zwar von Kahlbaum'schem Aceton II. Qualität ausgegangen sind, dass wir jedoch das gesammte für unsere Versuche verwendete Aceton durch Umwandlung in die Bisulfitverbindung selbst gereinigt hatten.

Jener bestimmt ausgesprochenen Ansicht C. Beyer's gegenüber, dass bei Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin keine Spur von Dimethylchinolin entstehe, hielten wir trotzdem eine Wiederholung unserer Versuche für geboten, und um dabei möglichst rasch zum Ziele zu gelangen, bezogen wir von der Firma Kahlbaum in Berlin Aceton-Natriumbisulfit, welches uns in schön weisser, staubtrockener Form geliefert wurde. Das daraus von uns ausgeschiedene Aceton siedete zwischen 56.5—57°. 2 Moleküle derart reinen Acetons wurden mit 1 Molekül salzsauren Anilins ohne ein weiteres Condensationsmittel in zugeschmolzenen Röhren 3 Tage auf 170—180° erhitzt. Durch Auskochen des Einwirkungsproductes mit Wasser, Abfiltriren und Fällen des wässrigen Filtrates mit Natronlauge erhielten wir ein dickflüssiges Basengemisch, welches durch Auflösen in ca. der sechsfachen Menge Aether von der noch darin suspendirten wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Nach Verjagen des Aethers wurde im Vacuum destillirt, bis eine dicke zähe Flüssigkeit anfing überzugehen, und aus dem Destillat der zwischen 250—280° siedende Theil durch fractionirte Destillation abgeschieden. Dieser liefert bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wurde und den Schmelzpunkt, sowie alle von C. Beyer und von uns schon früher beschriebenen Eigenschaften des schwefelsauren α-γ-Dimethychinolins zeigt. Die aus diesem schwefelsauren Salze ausgeschiedene Base besitzt desgleichen alle Eigenschaften, besonders auch den ganz eigenthümlichen Geruch jenes Dimethylchinolins und giebt mit wässriger Chromsäure das sehr characteristische chromsaure Salz.

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. 32, 489.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2245.

Hiernach unterliegt es für uns keinem Zweifel mehr, dass auch bei Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin das α-γ-Dimethylchinolin gebildet wird.

Auch Mesityloxyd, welches wir aus nach beschriebener Weise gereinigtem Aceton durch Condensation mittelst Salzsäure dargestellt hatten, gab, in analoger Weise mit Anilin erhitzt, dieselbe Dimethylchinolinbase. In beiden Fällen zeigten die Röhren starken Druck. Das beim Oeffnen derselben aufgefangene Gas erwies sich gleichwie bei unserem früheren Befund sowie entsprechend unserer Auffassung über die Bildungsweise der Base als Sumpfgas. Chlormethyl, welches nach der früheren Auffassung C. Beyer's über die Entstehung des Dimethylchinolins auftreten sollte, konnten wir nicht wahrnehmen. Ob bei Zusatz von Nitrobenzol Chlormethyl auftritt, lassen wir dahingegestellt; jedenfalls aber bildet sich nach unseren Versuchen auch dabei Sumpfgas in erheblichen Mengen.

Karlsruhe, den 12. December 1885.

Chem. tech. Laborat. der techn. Hochschule.

---

641. Heinrich Goldschmidt: Ueber das Camphylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. December.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinschaftlich mit Herrn R. Koreff berichtet, dass sich das Anhydrid des Camphoroxims, $C_{10}H_{15}N$, durch Zink und Schwefelsäure zu einer Base von der Formel $C_{10}H_{19}N$ reduciren lässt. Das salzsaure Salz und das Chloroplatinat derselben haben wir beschrieben.[1]) Die nähere Untersuchung der Base mussten wir damals aufgeben, da wir sie stets nur in sehr kleinen Quantitäten erhalten konnten.

Die kürzlich veröffentlichte Beobachtung von Ladenburg[2]), dass Nitrile viel rascher durch Natrium und Alkohol zu Aminen reducirt werden als durch Zink und Schwefelsäure, hat mich veranlasst, die Reduction des Anhydrids $C_{10}H_{15}N$, das ja das Nitril der Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, ist, von Neuem aufzunehmen. Wie Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Leo Schulhof unternommen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1632.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2956.

habe, ergaben, lässt sich das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ in kürzester Zeit und nahezu quantitativ durch Natrium und Alkohol in die Base $C_{10}H_{19}N$ verwandeln.

Diese Base, der wir den Namen Camphylamin beilegen möchten, stellt in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit vor, die bei 194—196° ohne Zersetzung destillirt. Lässt man sie an der Luft stehen, so erstarrt sie zu einer wachsartigen Masse, die, wie sich ergeben hat, eine Verbindung von Camphylamin mit Kohlensäure ist. Wir haben bereits eine Reihe von Salzen, die sich zumeist durch bedeutendes Krystallisationsvermögen auszeichnen, dargestellt und zugleich das Studium der Einwirkungsproducte, die durch Behandlung von Camphylamin mit Jodalkylen, Chloracetyl u. s. w., sowie mit salpetriger Säure gewonnen werden, in Angriff genommen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

642. Ch. Wellington und B. Tollens[1]): Ueber einige Derivate des Formaldehydes.

(Eingegangen am 15. December.)

Die aus Aldehyden und verschiedenen stickstoffhaltigen Basen unter Wasserabspaltung entstehenden Derivate haben bis zur neuesten Zeit stets grosses Interesse[2]) erregt, so dass es angezeigt schien, eine Arbeit, welche von dem Einen[3]) von uns im Anschluss an das Studium des Formaldehydes begonnen war, fortzuführen.

Aus Anilin und Formaldehyd war von Tollens das Anhydro-Formaldehyd-Anilin, $C_6H_5 - N = CH_2$, (oder ein Vielfaches dieser Formel) hergestellt worden.

Seit jener Publikation sind von anderer Seite Mittheilungen über ähnliche Gegenstände erfolgt, so haben Butlerow[4]) und Kolutoff[5])

---

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation von Dr. Ch. Wellington, Göttingen 1885.

[2]) Siehe die betr. Citate bes. der Arbeiten von H. Schiff und Anderen in der Dissertation S. 6—8.

[3]) Diese Berichte XVII, 657.

[4]) Briefl. Mitth. an B. T.

[5]) Bull. Soc. Chim. II, 43, 112 (1885). Diese Berichte XVIII, 611, Ref. Chemikerzeitung 1885, No. 98, 1773, das. nach Bull. de l'acad. imp. de St. Pétersb. 33, 282 (1885).

analoge Substanzen aus Formaldehyd und Aminbasen der Fettreihe, z. B. Aethylamin, hergestellt und ferner mit Anilin das von Tollens Anhydro-Formaldehyd-Anilin genannte Product mit gleichen Eigenschaften erhalten. Pratesi[1]) hat ähnliches berichtet, er giebt an, dass (wenigstens beim Arbeiten mit wässerigen Lösungen von Oxymethylen und eben solchen Lösungen von Anilin, wobei letzteres im Ueberschuss gehalten wird) drei Verbindungen entstehen:

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix} > CH_2,$$

$$C_6H_5N = CH_2,$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_6NH \end{matrix} > NH_2.$$

Wir haben zur Herstellung der Formaldehydlösung stets den modificirten Hofmann'schen Apparat benutzt, wie er von dem einen von uns in diesen Berichten[2]) kurz, ausführlich mit Abbildung in den landwirthschaftlichen Versuchsstationen[3]), beschrieben worden ist, verwandt, und zwar sind wir, nachdem wir zeitweilig statt des Rohres mit Platinspiralen ein solches mit platinirtem Bimstein[4]) benutzt hatten, wieder zu dem besser wirkenden Rohre mit Platinspiralen zurückgekehrt.

Wir haben entweder den Inhalt der ersten Flasche[5]), welche dem Rohre, in welchem die Verbrennung des Methylalkoholdampfes mit Luft vor sich geht, zunächst liegt, und in welcher wegen der nur theilweisen Condensation der passirenden Dämpfe ein concentrirteres Product[6]) sich findet, oder aber den Inhalt der auf den Kühler folgenden Flasche angewandt, nachdem derselbe durch Abdestilliren der Hälfte bis 2/3 seines Volums von einem grossen Theile des beigemengten Methylalkohols befreit war.

---

[1]) Gazzeta chimica XIV, 1884, H. 7/8, 351. Diese Berichte XVIII, 71, Ref.

[2]) Diese Berichte XV, 1629.

[3]) Landw. Vers.-Stat. 29, 355.

[4]) S. Kablukoff, diese Berichte XV, 1448.

[5]) S. Abbildung l. c. Landw. Vers.-Stat.

[6]) In den auf die beiden Condensationsflaschen folgenden Flaschen mit Wasser schlägt sich eine nicht unbedeutende Menge Methylalkohol nieder. Der hieraus abdestillirte, sowie der vom Rohformaldehyd abdestillirte Methylalkohol wurde stets zur weiteren Oxydation wieder benutzt, wobei sich gezeigt hat, dass man ihn vorher über Kalk rectificiren muss, indem der nicht auf diese Weise behandelte wieder gewonnene Methylalkohol zwar anfänglich lebhaftes Glühen der erwärmten Platinspirale veranlasst, aber bald nicht mehr wirkt, indem sich kohleartige Substanz auf dem Platin absetzt. Der über Kalk destillirte Methylalkohol von 0.79—0.80 spec. Gewicht wirkt dagegen recht gut.

Die Concentration des Rohformaldehydes war 1—4 pCt. CH_2O, sie wurde nach Legler's[1]) Methode volumetrisch nach Zusatz von gemessenen Mengen Ammoniak und einigem Stehen in gelinder Wärme mittelst titrirter Schwefelsäure bestimmt, indem das verschwundene Ammoniak ein Maass für das gegenwärtig gewesene Formaldehyd ist.

Wir haben fast durchgängig mit Ueberschuss von Formaldehyd gegenüber den organischen Basen gearbeitet, indem sich gezeigt hat, dass man auf diese Weise am leichtesten gut krystallisirte Stoffe erhält.

1. Anhydro-Formaldehyd-Phenylhydrazin.

Eine Reihe von Vorversuchen, über welche a. a. O. näher berichtet ist, zeigte uns, dass nicht nur Anilin, Toluidin u. s. w., sondern auch Phenylhydrazin mit Formaldehyd reagirt, aber auch, dass nur bei Zusatz von verhältnissmässig sehr wenig Phenylhydrazin zur Formaldehydlösung (sie enthielt 1.2 pCt. CH_2O) helle, gute Krystalle zu bekommen sind, und deshalb wurden zu 736 ccm des 1.2procentigen Rohformaldehydes (welche also 8.83 g CH_2O enthielten) 1.54 g Kahlbaum'sches Phenylhydrazin getröpfelt. Diese verschwanden beim Umrühren sofort, worauf sich die Lösung nach einiger Zeit trübte und Krystalle abschied. Letztere wurden nach 10 Stunden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Zu dem Filtrate wurden wieder 1.54 g Phenylhydrazin gegeben, das Product abfiltrirt u. s. w., dem Filtrate von neuem 1.54 g Phenylhydrazin zugesetzt und so fortgefahren, bis sich keine erhebliche Menge mehr abschied.

Die erste Fällung war fast weiss, die nächsten sieben wurden allmählich gelber, No. 9 und 10 waren erst klebrig, wurden aber beim Stehen noch gut krystallinisch, No. 11 blieb undeutlich krystallinisch, No. 12 blieb roth und teigig und war recht unbedeutend.

Es sind also $12 \times 1.54 = 18.48$ g Phenylhydrazin auf 8.83 g Formaldehyd verbraucht worden, und dies lässt schon auf die Zusammensetzung des Productes schliessen, denn von den von vornherein zu vermuthenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad CH_2O + 2C_6H_5N_2H_3 = C_{13}H_{16}N_2 + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad CH_2O + C_6H_5N_2H_3 = C_7H_8N_2 + H_2O,$$

$$\text{III.}\quad 3CH_2O + 2C_6H_5N_2H_3 = C_{15}H_{16}N_4 + 3H_2O$$

entspricht nur die dritte annähernd dem oben genannten Verhältniss der Materialien (18.48 : 8.83), indem auf 8.83 g CH_2O nach I 57.70 g, nach II 28.85 g, nach III 19.23 g Phenylhydrazin verlangt werden.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1333.

Von No. 1, 2 und 5 wurden Proben zur Analyse genommen, der Rest, sowie die Portionen 3, 4, 6, 7, 8 wurden zusammen aus einem Gemenge von Alkohol und Toluol mehrfach umkrystallisirt, wobei sich zuweilen schöne rhombische Täfelchen zeigten, deren Winkel gemessen wurden, jedoch von recht wechselnder Grösse waren (s. l. c. S. 14). Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 177°, nach zweimaligem bei 183—184°, und ebenso nach dreimaligen Krystallisiren.

Die Analysen der Rohproducte 1, 3 und 5, sowie des 3 Mal umkrystallisirten Productes gaben folgende Zahlen[1]).

	Rohproducte					Umkrystallisirt		
	I.		III.		V.	I.	II.	
C	72.28	—	71.60	—	71.18	70.89	—	pCt.
H	6.64	—	6.42	—	6.10	6.36	—	»
N	—	22.22	—	21.91	—	—	22.01	»

Diese Zahlen stimmen mit der Formel (III) (s. o.)

$$(C_6H_5N_2)_2(CH_3)_3 = C_{15}H_{16}N_4$$

überein, und zwar besser als mit den vornherein ebenfalls denkbaren Formeln I und II, wie die folgende Uebersicht der von den Formeln verlangten Zahlen erweist:

	I.	II.	III.	
C	68.42	70.00	71.43	pCt.
H	7.02	6.67	6.35	»
N	24.56	23.33	22.22	»
	100.00	100.00	100.00	pCt.

Folglich zeigt auch die Analyse, dass aus Formaldehyd und Phenylhydrazin unter den von uns angewandten Umständen, d. h. bei Gegenwart von überschüssigem CH_2O, die Verbindung $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$ entsteht. Diese Verbindung ist dem Hexamethylenamin völlig analog, denn wie in jenem der Wasserstoff des Ammoniaks werden hier alle drei mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome des Phenylhydrazins vom Sauerstoff des Formaldehyds gebunden und entfernt, so dass zwei Moleküle der Base und drei Moleküle Formaldehyd unter Bildung von drei Molekülen Wasser sich verbinden nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5N_2H_3 + 3\,CH_2O = (C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Ob auch hier, wie beim Hexamethylenamin, die Formel verdoppelt, also zu $(C_6H_5N_2)_4(CH_2)_6$ erhöht werden muss, konnten wir nicht entscheiden, denn leider gelang es nicht, ein Platinsalz von Ver-

---

[1]) Die einzelnen Daten fast sämmtlicher Analysen dieser Abhandlung finden sich in Wellington's Dissertation.

trauen erweckendem Aeussern zu erhalten, da mit Platinchlorid allein keine Reaction eintrat und bei Salzsäurezusatz Zersetzung stattfand.

Die Entstehung von weichen oder flüssigen Derivaten, wenn man viel Phenylhydrazin auf einmal zum Formaldehyde setzt, deutet darauf hin, dass Derivate, wie sie etwa durch die obigen Formeln I und II angedeutet werden, oder auch Verbindungen des von uns beschriebenen Körpers mit Phenylhydrazin existiren mögen.

Man kann, da zu der Bildung des obigen krystallisirten Derivates wie beim Ammoniak selbst aller am Stickstoff befindliche Wasserstoff des Phenylhydrazins zur Bildung der Anhydroformaldehydbase verbraucht worden ist, schliessen, dass bei Gegenwart eines Ueberschusses von Formaldehyd (d. h. der Bedingungen, unter welchen wir gearbeitet haben) auch bei anderen wirklichen Basen aller Aminwasserstoff verbraucht werden wird, wie wir es in der That constatirt haben (s. u.) und wie Schiff es früher betont hat[1]).

2. Anhydro-Formaldehyd-*p*-Toluidin.

Wie wohl zu erwarten war und wie Hölzer[2]) schon gefunden hatte, vollzieht sich die Reaction zwischen den genannten Körpern recht leicht.

Zu Rohformaldehyd von 3.5 pCt. Gehalt an CH_2O wurde *p*-Toluidin in folgenden Verhältnissen gemischt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Formaldehyd-Lösung . . .	25	25	25	50	50	150 ccm
p-Toluidin	1.5	2.5	3.5	5	5	15 g
Ausbeute	1.37	1.9	4.2	—	5	19.0
Auf 100 ccm Formaldehyd-enthaltend 3.5 g CH_2O angewandt *p*-Toluidin . .	6	10	14	10	10	10
Erhaltenes Product . . .	6.3	7.7	16.9	—	10	12.4

---

[1]) S. u. a. H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 195, 159; s. übrigens die folgende Anmerkung.

[2]) Diese Berichte XVII, 659. Die von Hölzer früher hergestellte Verbindung aus Formaldehyd und Harnstoff, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, scheint nach zahlreichen Analysen Hölzer's die Formel $CH_2N_2O . CH_2$ zu besitzen, doch waren die Zahlen nicht völlig genau. Dr. Hölzer wird s. Z. näher berichten.

In den ersten drei Fällen wurde das feste Toluidin in die Formaldehyd-Lösung eingetragen, worauf Oeltropfen entstanden, welche durch Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure und Erwärmung gelöst wurden. Nachher schieden sich klebrige Klumpen aus, welche sich allmählich in Krystalle umwandelten. In No. IV wurde das Toluidin in 20 ccm Alkohol, in No. V in 100 ccm und in VI in 300 ccm Alkohol gelöst in das Formaldehyd eingetragen.

Erst nach einigen Stunden entstand Trübung in den Mischungen IV und V, diese wurde bei V durch Wasserzusatz, wie es scheint, ohne besonderen Vortheil, beschleunigt. Jedesmal wurde der aus schönen, langen Nadeln bestehende Krystallbrei abfiltrirt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure gebracht, bei No. VI war das aus der alkoholarmen Flüssigkeit ausgefallene Gemenge von Oel und Krystallen auch nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure nicht homogen geworden. Durch Verdünnung des Filtrates konnte noch mehr krystallisirtes Product gewonnen werden, bei No. VI waren jetzt die Krystalle die schönsten und reinsten, No. III gab aber die grösste Ausbeute, und dies lässt schon auf die Bildung und Zusammensetzung des Productes schliessen, denn das Verhältniss 3.5 g CH_2O : 14 g C_7H_9N entspricht nahezu gleichen Molekülen der beiden Ausgangsproducte (3.9 : 14).

In Alkohol waren die Krystalle schwer, leicht dagegen in der Kälte in Aether, Toluol oder Benzol löslich, doch blieb ein unbedeutender weisser, pulveriger Rückstand; wurde die Lösung in Benzol oder Toluol abfiltrirt und verdunstet, so krystallisirte sie wieder, bei erneuter Lösung dieser Krystalle blieb jedoch wieder etwas des pulvrigen Rückstandes und selbst nach vier- bis fünfmaligem Verdunsten und Wiederlösen der Krystalle blieb stets noch etwas des genannten, in Toluol schwer löslichen Körpers, so dass, obgleich jedes Mal nur recht wenig zurückblieb, zuletzt doch eine erhebliche Menge des schwer löslichen Antheiles gewonnen wurde. Zugleich verminderte sich der lösliche Theil, und die Krystalle verloren allmählich den Charakter von feinen Nadeln, indem sie mehr compact wurden.

Es sind also zwei verschiedene Derivate in dem Reactionsproduct von Formaldehyd und Paratoluidin enthalten, deren Trennung, wenigstens was den löslichen Antheil betrifft, recht schwer ist, oder aber es möchte der schwer lösliche Körper allmählich aus dem leichten löslichen entstehen[1]), welch letztere Annahme uns wahrscheinlicher als die erstere erscheint.

---

[1]) Ein Versuch, durch Erhitzen der leicht löslichen Krystalle mit Toluol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° oder 150° das schwer lösliche Product zu erhalten, gab ein negatives Resultat. Der Röhreninhalt hatte sich gebräunt, und beim Verdunsten blieb gar nichts krystallinisches zurück.

Der in Toluol schwer lösliche Körper schmolz bei schnellem Erhitzen unter Gelbfärbung, bei langsamem Erhitzen im Schwefelsäurebade unter starker Zersetzung und Braunfärbung, wobei resp. 205°, 208°, 238° C. in verschiedenen Versuchen beobachtet wurden. Er löste sich auch in kochendem Toluol nur wenig und schied sich beim Erkalten flockig krystallinisch ab.

In Alkohol war er schwer löslich; leichter, wenn auch unter Braunfärbung, löste er sich auf Zusatz von etwas Salzsäure; mit verdünnter Schwefelsäure verbreitete er beim Erhitzen sehr starken Formaldehydgeruch. Zugleich trat starke Färbung auf.

Der in Toluol leicht lösliche Antheil schmolz bei ca. 122° völlig, doch wurde die Flüssigkeit nicht klar. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, verbreitete er ebenfalls starken Formaldehydgeruch. Das ursprüngliche Product schmolz bei 125—136° C.

	Berechnet für		Gefunden						
	$C_6H_4<^{CH_3}_{NCH_2}$	$C_6H_4<^{CH_2}_{NH}$ $C_6H_4<^{NH}_{CH_3}$ $>CH_2$	Iab	IIab	IIIab	Vab	Vc	VIa	VIbc
C	80.67	79.65	80.64	80.81	81.62	80.88	—	80.55	80.65
H	7.56	7.96	7.78	8.06	8.08	7.57	—	8.05	7.69
N	11.77	12.39	11.67	11.58	13.88	13.88	13.12	—	12.02
	100.00	100.00							

Es ergiebt sich also, obgleich, wie oben angegeben, das Product ein aus der schwer löslichen und der leicht löslichen Verbindung gemengtes gewesen ist, aus den Analysen I, II und III die Formel C_8H_9N oder $C_6H_4<^{CH_3}_{N=CH_2}$ (oder ein vielfaches derselben), welche analog der von Tollens für das Formaldehydanilin aufgestellten und von Pratesi sowie von Kolutoff bestätigten ist, und welche die Verbindung als Anhydro-Formaldehyd-Toluidin betrachten lässt, bei III und V stimmten zwar Kohlenstoff und Wasserstoff für diese Formel, ist dagegen für Stickstoff ein Ueberschuss gefunden.

Das schwerlösliche Product, welches, wie oben erwähnt, beim Erwärmen mit Benzol oder Toluol und Alkohol zurückgeblieben und angesammelt war, wurde noch einige Male mit Benzol extrahirt, dann einige Monate über Schwefelsäure getrocknet, und vor den Analysen noch jedesmal eine halbe Stunde bei gegen 100° getrocknet.

	Berechnet für		Gefunden[1]			
	$\left(C_6H_4<^{CH_3}_{NH}\right)^2CH_3$	$C_6H_4<^{CH_3}_{N=CH_2}$	I.	II.	III.	IV.
C	79.65	80.67	81.15	80.54	80.91	—
H	7.96	7.56	7.62	7.65	7.61	—
N	12.39	11.77	—	—	—	11.43

Nach diesen Analysen, welche mit grösster Sorgfalt ausgeführt sind, besitzt das schwerlösliche Product dieselbe Zusammensetzung wie die früher beschriebenen leichtlöslichen Krystalle, und das Entstehen derselben erklärt sich sehr einfach durch allmählich eintretende Polymerisation, indem man diesem schwerlöslichen Körper jedenfalls ein höheres Molekulargewicht als dem leichter löslichen, also $(C_8H_9N)_n$ zuschreiben muss.

Um nähere Auskunft über die Formel des leichtlöslichen Antheiles des Anhydroformaldehydtoluidins zu erlangen, haben wir zahlreiche Proben Platinsalz hergestellt, doch waren die Resultate der Analysen dieser Salze nicht übereinstimmend, denn der Platingehalt schwankte je nach der Art der Bereitung zwischen 21.79 und 29.46 pCt., der Chlorgehalt zwischen 28.63 und 31.11 pCt.[2]) Augenscheinlich zersetzt sich das Product unter dem Einfluss des Platinchlorides.

Salzsäure löste das Anhydroformaldehydtoluidin beim gelinden Erwärmen unter tiefer Rothfärbung auf, dabei wurde kein Formaldehydgeruch wahrgenommen. Die klare Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft, die Farbe durch Anfeuchten und Auspressen ziemlich entfernt, und das Product über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für salzsaures Toluidin, C_7H_9NHCl	Gefunden
Pt	24.42	24.70 pCt.

Salzsäure regenerirt also Toluidin.

Getrocknetes Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung der Substanz eingeleitet, bildete einen weissen, körnigen Niederschlag, welcher gepresst und getrocknet 26.75 pCt. Chlor enthielt.

Da die Differenz der Zusammensetzung zwischen den beiden möglichen Derivaten $C_7H_7NCH_2$ und $(C_7H_8N)_2CH_2$ sehr gering, und

[1]) I. 0.3465 g gaben 1.031 g CO_2 und 0.2376 g H_2O.
II. 0.3106 g » 0.9172 g CO_2 » 0.2138 g H_2O.
III. 0.3116 g » 0.9244 g CO_2 » 0.2134 g H_2O.
IV. 0.3409 g » 33.3 ccm N bei 11° C. und 747.5 mm Druck.

[2]) Nähere Angaben finden sich in Wellington's Dissertation, S. 22.

schwierig durch die Analyse nachzuweisen ist, so suchten wir auf andere Weise zu einem Urtheil darüber zu gelangen, ob auf je 1 Molekül Toluidin 1 Molekül Formaldehyd vorhanden ist, oder ob auf je 2 Moleküle Toluidin 1 Molekül CH_2O in Action tritt.

Wie oben angeführt worden, wird beim Erhitzen des Anhydroformaldehydtoluidins mit verdünnter Schwefelsäure ein sehr starker Formaldehydgeruch wahrgenommen, und so konnte man hoffen, dass der freiwerdende Formaldehyd sich quantitativ bestimmen lassen und sich so die in der angewandten Substanz enthaltene Zahl der CH_2 oder Methylengruppen ergeben würde.

Ein mit seitlichem Tubus versehener Kolben enthielt die gewogene Substanz und eine überschüssige Quantität Schwefelsäure von spec. Gewicht 1.06. Unter Wasserdampfeinleitung und Erhitzung mit Hülfe eines Oelbades bis auf 180 bis 190° wurde unter möglichster Beibehaltung des ursprünglichen Volums die Destillation so lange in Gang gehalten, bis das Destillat nicht mehr oder nur sehr wenig die Schiff-Caro-V. Meyer-Schmidt'sche Aldehyd-Fuchsinreaction zeigte. Das Destillat wurde nach der Legler'schen Methode geprüft.

	Angewandte Substanz	Erhaltenes CH_2O	CH_2O
1)	0.7996	0.0765	9.57 pCt.
2)	1.0326	0.045	4.35 »
3)	0.6220	0.063	10.12 »
4)	0.5808	0.081	13.95 »
5)	0.7002	0.0716	10.22 »

	Berechnet	Formaldehyd, CH_2O
I.	$C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\ NCH_2\end{smallmatrix}$	25.21 pCt.
II.	$\begin{smallmatrix}C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\ NH\end{smallmatrix}\\ C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}NH\\ CH_3\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$	13.20 »

Vorstehende Zahlen lassen sich nicht für die oben aus den Analysen gefolgerte Formel C_8H_9N, sondern allenfalls für die aus zwei Molekülen Toluidin und einem Molekül Formaldehyd entstandene Formel II verwerthen.

Nun hat sich aber weiter gezeigt, dass bei dieser Operation des Abdestillirens des Formaldehyds mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure dasselbe nicht unzersetzt entweicht, sondern zum Theil sich unter Bildung von Methylalkohol und Ameisensäure zersetzt[1]). Um

---

[1]) S. Tischtschenko, Bull. de l'acad. imp. d. sc. de St. Pétersb. t. XIII, 1883, S. 11.

dieses zu constatiren, wurden zwei besondere Destillationen mit Schwefelsäure durchgeführt, in welchen anstatt des Toluidinproductes 100 ccm Rohformaldehyd angewandt wurden und in deren Destillationsproducten sich in der That Ameisensäure nachweisen liess.

Kohlenoxyd entstand nicht bei diesen Operationen.

Des Vergleichs halber behandelten wir ferner auf gleiche Weise das Hexamethylenamin.

	Angewandt		Erhalten	
	$(CH_2)_6N_4$	entspr. CH_2O	CH_2O	CH_2O
1)	Lösung	0.3881	0.3046	78.50
2)	0.2457	0.3159	0.2502	79.20
3)	0.2626	0.3376	0.3303	97.86

Es ergiebt sich also, dass aus Hexamethylenamin mit Schwefelsäure sich das Formaldehyd zuweilen ohne bedeutenden Verlust abdestilliren und wieder gewinnen lässt.

Aus dem Anhydroformaldehydtoluidin möchte dagegen die Ameisensäurebildung bedeutender sein, und es scheint dies eine wahrscheinlichere Erklärung der geringeren Ausbeute an Formaldehyd zu sein, als die Annahme, dass auf ein Molekül Anhydroformaldehydtoluidin nur ein halbes Molekül Formaldehyd vorhanden gewesen sei, zumal zuweilen auch für diese Formel zu wenig Formaldehyd gefunden worden ist. Es ist somit die Frage, ob ein oder zwei Moleküle Toluidin mit einem Molekül Formaldehyd in dem von uns erhaltenen Derivate enthalten gewesen sind, durch die zuletzt angeführten Versuche nicht gelöst worden, nach den früher angegebenen Analysen, nach den von Butlerow und Kolutoff erhaltenen Derivaten der Alkylbasen (Aethylamin etc.), sowie nach den Versuchen von Tollens, von Pratesi und uns mit Anilin, in welchen Reactionen fast stets gleiche Molekül Base und Formaldehyd zusammentreten, muss man jedoch annehmen, dass auch beim Toluidin dasselbe stattfindet, und demzufolge muss die Formel $C_7H_7N = CH_2$ (oder ein vielfaches) die richtige sein. Daneben können natürlich, falls man — wie wir es nicht gethan haben — mit überschüssigem Toluidin arbeitet, auch Verbindungen, wie sie nach Pratesi mit Anilin und Formaldehyd sich bilden, somit vielleicht auch $(C_7H_7NH)_2CH_2$ entstehen.

3. Anhydro-Formaldehyd-*o*-Toluidin.

Es wurde ein Orthotoluidin von Kahlbaum & Co. angewandt, von welchem 1 g, in Aether gelöst, mit Wasser und 5 ccm Chlorkalklösung von 1.055 specifischem Gewicht geschüttelt, in der wässrigen

Flüssigkeit keine violette, wohl aber eine rothbräunliche Färbung[1]) gab, während, als nun einige Tropfen Anilin und noch etwas Chlorkalklösung hinzugegeben wurden, die wässrige Lösung ausserordentlich viel intensiver violettbraun wurde, so dass sie ganz undurchsichtig erschien. Nach dieser Probe ist Anilin, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen vorhanden gewesen. Dieses Präparat wurde mit Rohformaldehyd, welches 1.2 pCt. CH_2O enthielt, in drei verschiedenen Verhältnissen gemischt.

	I.	II.	III.	IV.
Orthotoluidin	1.5	3.0	4.0	15
Formaldehyd-Lösung ccm	45	30	60	225
Verhältniss, *g*-Toluidin zu 100 ccm CH_2O, Lösung mit 1.2 g CH_2O	3.33	10	6.66	6.66

Jedesmal wurde die Mischung allmälig trüb und von emulsionartiger Beschaffenheit und nach und nach setzten sich Oeltropfen auf den Gefässboden. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, die Oeltropfen durch mehrmaliges Zerrühren mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in Aether gesammelt, durch zwei- oder dreimaliges Auflösen in Aether und Stehen über Schwefelsäure wurde das Oel frei von Wasser und durchsichtig erhalten. Es war beinahe farblos, wurde aber allmälig braun von sehr dicksyrupartiger Consistenz. Die erhaltenen Mengen waren ziemlich gleichartig.

Das Präparat IV wurde analysirt:

0.3840 g gaben 41.5 ccm Stickstoff bei 14° C. und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_4<^{CH_3}_{NCH_2}$	Berechnet für $\begin{matrix}C_6H_4<^{CH_3}_{NH}\\ C_6H_4<^{NH}_{CH_3}\end{matrix}>CH_2$	Gefunden a	Gefunden b	
C	80.67	79.96	80.34	—	pCt.
H	7.56	8.00	7.74	—	»
N	11.77	12.04	—	12.29	»
	100.00	100.00			

Es stimmt das Resultat der Analyse also mit der Formel

$$C_6H_4<^{CH_3}_{N=CH_2} \text{ (oder einem vielfachen)}$$

überein, welche der beim Paratoluidin gefundenen entspricht.

---

[1]) S. Rosenstiehl, über Trennung des *o*-Toluidin vom *p*-Toluidin, Bulletin de la Société chimique de Paris n. sér. 17. S. 7. Beilstein und Kuhlberg, über Prüfung des *o*-Toluidins (damals Metatoluidin). Ann. Chem. Pharm. 156, 75 (1870).

4. Anhydro-Formaldehyd-Anilin.

Das von dem Einen von uns[1]) aus den genannten Körpern erhaltene, in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Product zeigte sich als aus C_7H_7N (oder einem vielfachen davon) bestehend und wurde von ihm Anhydro-Formaldehyd-Anilin genannt. Wir suchten noch einige Auskunft gebende Zahlen zu bekommen. Zu 500 ccm einer Rohformaldehydlösung — 1.838 g CH_2O pro 100 ccm enthaltend — wurden 25 g frisch rectificirten Anilins gegeben. Nachdem die homogene Mischung 1 — 2 Stunden gestanden, erschienen weisse Krystalle von öligen Klumpen durchsetzt, welch' letztere durch Zerstossen und Stehenlassen verschwanden, so dass eine gleichförmige Masse entstand. Die Masse abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst, bestand aus feinen, langen Nadeln. Beim Stehen über Schwefelsäure zeigte sich an den Wänden der die Substanz bedeckenden Glasglocke ein gelber Anflug, welcher während etwa vier Wochen immer zunahm.

Nach Verlauf dieser Zeit gab die Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden	
	I.	II.		
	$C_6H_5N = CH_2$	$\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}>CH_2$	I.	II.
C	80.00	78.79	80.48	— pCt.
H	6.67	7.07	6.69	— »
N	13.33	14.14	—	13.56 »

Wenn auch etwas Kohlenstoff zu viel gefunden worden ist, so stimmt die Analyse doch genügend auf die Formel $C_6H_4N=CH_2$ (oder ein Vielfaches) und jedenfals besser auf diese Formel, als auf die Formel $\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6N_5HH\end{matrix}>CH_2$, welche zwei Anilinreste und ein Methylen enthält.

Die Substanz war vor der Analyse bei 80° C. getrocknet worden, wobei sie wohl annähernd, aber nicht ganz zu constantem Gewicht gelangte, indem sich bei weiterem Trocknen stets wieder Gewichtsverlust einstellte[2]).

Das Product zeigte im Capillarrohre bei 137—138° unvollständige Schmelzung, es erhielt sich also ganz so wie das früher beschriebene. Als wir in der Folge durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von

[1]) Diese Berichte XVII, 657.

[2]) Eine andere Portion, welche im Winter über Schwefelsäure gestanden hatte, ohne dass die Schwefelsäure zuweilen erneuert worden war, gab, als sie ohne weiteres Trocknen analysirt wurde, Zahlen, welche auf ein Hydrat $C_6H_5NCH_2 + H_2O$ passten.

Toluol mit 85—90procentigem Alkohol reinere Krystalle zu erhalten versuchten, blieb stets eine minimale Menge einer schwer löslichen, bei circa 172° C. schmelzenden Substanz zurück (siehe die analogen Erscheinungen beim Anhydroformaldehydtoluidin) und die beim Erkalten sich abscheidenden Nadeln blieben sehr schön weiss, doch war der Schmelzpunkt derselbe geblieben, oder höchstens sehr wenig geändert, indem sowohl das einmal als auch das zweimal umkrystallisirte Product zwar bei 137 — 138° C. zu sintern und zu schmelzen begann, aber bei 212° C. noch nicht völlig flüssig war.

Jedenfalls ist das beschriebene Product identisch mit dem von Tollens, von Pratesi und von Kolutoff erhaltenen. Das unvollständige Schmelzen wird durch die Gegenwart des schwerer löslichen zweiten Körpers veranlasst sein.

Pratesi nimmt für sein bei 140 — 141° schmelzendes Product nicht $C_6H_5N = CH_2$, sondern die verdoppelte Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \text{———} \\ \qquad\qquad > CH_2\,CH_2 \\ C_6H_5N \text{———} \end{array}$$

an und nennt es Dimethylendiphenyldiamin, er stützt sich hierbei [1]) besonders auf die Analogie mit dem Diäthylendiphenyldiamin von A. W. Hofmann, welches auf $(C_2H_4)_2(NC_6H_5)_2$, ein Molekül Methyl- oder Aethyljodür addirt, und auch Kolutoff befürwortet diese verdoppelte Formel. Uns scheint der Umstand, dass Pratesi ein Platinsalz mit 31.97 pCt. erhalten hat [2]), eher für die einfache als für die doppelte Formel zu sprechen, denn wenn sich für die verdoppelte Formel $C_{14}H_{14}N_2$ zwar, auch wie für die einfache Formel, ein Platinsalz [3]) mit 31.67 pCt. Platin berechnet, falls der Körper zweibasisch ist, so scheint doch die Annahme, dass die Base $C_{14}H_{14}N_2$ zweiwerthig sei, gezwungen, weil das Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, trotz seines sehr grossen Moleküls einwerthig ist. Wir lassen einstweilen diese Frage dahin gestellt und begnügen uns mit der Bezeichnung Anhydro-Formaldehyd-Anilin, welche Hypothesen über die Molekulargrösse ausschliesst.

5. Formaldehyd und Naphtylamin, Formaldehyd und Xylidin u. s. w.

Qualitativ angestellte Versuche mit diesen Körpern zeigten, dass beim Vermischen der Formaldehydlösung mit α-Naphtylamin sowie

---

[1]) Gazzeta chimica XIV, 1884, Heft 7/8, S. 351.

[2]) Wie oben angeführt, wollte es uns nicht gelingen, das Platinsalz des Anhydroformaldehydtoluidins rein zu gewinnen.

[3]) $(C_7H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ besitzt natürlich dieselbe Zusammensetzung wie $C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$.

mit β-Naphtylamin nach einigen Minuten eine Trübung und später eine Ausscheidung von weissen Nadeln eintritt.

Bei der Anwendung von rohem flüssigen Xylidin (von Kahlbaum) fand eine Ausscheidung von Oel statt.

Thiosinamin, Alloxan, Allantoin und Acetamid wurden mit Formaldehyd sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohr behandelt, ohne dass eine Abscheidung beobachtet wurde.

643. Ch. Wellington und B. Tollens: II. Ueber die sauren Sulfate einiger aromatischer Amine.

(Eingegangen am 18. December.)

Merkwürdiger Weise ist trotz der grossen Literatur über Anilin und Toluidin kaum mehr als Negatives über saure Sulfate dieser Basen vorhanden. Zwar ist in der alten Abhandlung von Unverdorben[1]) von einem sauren, schwefelsauren Krystallin (Anilin) die Rede, dies ist jedoch ein durchsichtiger, gelber, beim Erkalten erstarrender Körper und wahrscheinlich Sulfanilsäure gewesen, in den Abhandlungen von Runge[2]), von Hofmann, Muspratt und Hofmann, Zinin, sowie den neuen Abhandlungen von Beilstein und Kuhlberg, von Limpricht mit zahlreichen Mitarbeitern, von Hübner und Wallach, von Rosenstiehl ist dagegen über saure Sulfate nichts mitgetheilt, nur findet sich in der Abhandlung von Lorenz[3]), dass ein saures, schwefelsaures Metatoluidin sich nicht darstellen liess, und in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie findet sich die Angabe, dass das saure, schwefelsaure Anilin bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung sind wir zu den genannten sauren Sulfaten gelangt, und zwar bei Gelegenheit der Versuche, den Aldehydgehalt des Anhydro-Formaldehyd-Toluidins durch Destilliren des letzteren mit Schwefelsäure zu bestimmen.

1. Saures, schwefelsaures p-Toluidin.

Die gelbe Flüssigkeit, welche bei den oben beschriebenen Dampfdestillationen des Anhydroformaldehydtoluidins mit überschüssiger Schwefelsäure in dem Destillationsgefässe geblieben war, erstarrte

---

[1]) Pogg. Ann. 8, S. 392, 1826.

[2]) Siehe die betreffenden Citate und Analysendaten in der Inaug.-Diss. von Ch. Wellington, S. 31.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 172, S. 184.

bald zu einer Krystallmasse, welche nach möglichster Befreiung von der Mutterlauge auf eine poröse Thonplatte gebracht und auf letzterer zweimal einige Stunden abwechselnder Weise über Schwefelsäure und in einer feuchten Kammer gelassen wurde. Nach dem Trocknen bei 70—80° C. wurden erhalten 39.65 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Berechnet für $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$ 25.64 pCt. SO_3.
» » $C_7H_9NH_2SO_4$ 39.02 » »

Hiernach schien ein saures Sulfat des Toluidins vorzuliegen; um es wieder zu erhalten, verfuhren wir folgendermaassen:

Eine Mischung von einem Molekül Toluidin mit anderthalb Molekül mit gleichem Gewicht Wasser vermischter Schwefelsäure hielt augenscheinlich noch schwerlösliches, neutrales Salz; als $3^1/_2$ Molekülen Schwefelsäure angewandt wurden, löste sich dagegen das Toluidin leicht, und zeigten sich nach gelindem Abdampfen die früher bemerkten Krystalle, welche von der Mutterlauge auf einer Thonplatte über Schwefelsäure befreit bei 70° C. getrocknet und analysirt wurden.

	Berechnet für C_7H_9N, H_2SO_4	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	40.98	40.02	—	pCt.
H	5.37	5.53	—	»
N	6.83	—	—	»
SO_3	39.02	—	40.26	»
O	7.80	—	—	»
	100.00			

Diese Krystalle bestanden also entweder aus neutralem schwefelsaurem Toluidin mit einer Beimischung von etwa so viel freier Schwefelsäure, als nöthig wäre, wenn sie aus reinem, saurem, schwefelsaurem Toluidin bestanden, oder aber sie bestanden in Wirklichkeit aus letztgenanntem Salze. Uns scheint das letztere unzweifelhaft, denn eine Mischung von neutralem Salz und so viel concentrirter Schwefelsäure, wie der Formel des sauren Salzes entspricht, müsste 24 pCt. freie Schwefelsäure enthalten und könnte unmöglich staubig trocken sein. Ein sehr geringer Ueberschuss von Schwefelsäure ist dagegen vorhanden gewesen.

Das Salz wurde hierauf aus Wasser umkrystallisirt und wieder analysirt.

	Berechnet für $(C_7H_9N)_2H_2SO_4$	Gefunden I. 1 mal kryst.	Gefunden II. 2 mal kryst.
SO_3	25.64	28.95	26.43 pCt.

Also war nach zweimaligem Umkrystallisiren das saure Sulfat fast völlig in neutrales verwandelt.

Um der Vermuthung, das saure Sulfat sei etwa Sulfotoluidinsäure, $C_7H_8NSO_2OH + H_2O$, zu begegnen, wurde eine Portion der Krystalle mit Wasser, Natronlauge und Aether geschüttelt, worauf der abgehobene Aether Krystalle hinterliess, welche bei 45° C. schmolzen und bei 199—202° C. siedeten, also unzweifelhaft Paratoluidin waren; folglich sind die Krystalle nicht Sulfotoluidinsäure gewesen, denn letztere giebt mit kalter Natronlauge kein Toluidin.

2. Saures, schwefelsaures Orthotoluidin.

Auch mit Orthotoluidin wurde das analoge Salz dargestellt. Eine abgekühlte Mischung von gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Wasser wurden benutzt.

Da bei Anwendung des doppelten Quantums der von der Formel verlangten Säuremenge nur eine Mischung von neutralem und saurem Salze entstand, wurde zehn und einhalbmal diese Menge genommen, welche homogene Krystalle gab. Auf Thonplatten von überschüssiger Schwefelsäure befreit enthielten sie 42.27 pCt. Schwefelsäureanhydrid, nach sechs Wochen langem Liegen auf der Platte über Schwefelsäure 41.77 pCt., während saures, schwefelsaures Orthotoluidin, $C_7H_9N \cdot H_2SO_4$, 39.02 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthält, so dass jedenfalls das letztere Salz erhalten worden ist.

3. Saures, schwefelsaures Anilin.

Hier wurde verfahren wie oben beschrieben, nur wurden jedesmal die Krystalle auch zwischen Filtrirpapier gepresst.

Zuerst wurde ungefähr das Zweifache der nach der Formel nöthigen Säuremenge angewandt, worauf schöne, grosse Krystalle sich ausschieden, welche 31.97 pCt. Schwefelsäureanhydrid, also etwas mehr als die 28.27 pCt. Schwefelsäureanhydrid, welche das neutrale Anilinsulfat verlangt, enthielten.

Die mit dem $4^1/_2$ fachen der berechneten Menge an Schwefelsäure erhaltenen Plättchen gaben dagegen 43.06 pCt. Schwefelsäureanhydrid. Krystalle einer neuen Bereitung mit dem 4.6 fachen der berechneten Menge gaben 43.38 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Als die Krystalle, von welchen die Probe mit 43.06 pCt. Schwefelsäureanhydrid genommen war, 14 Stunden in einer feuchten Kammer (Glocke über eine Schale mit Wasser) auf porösem Thon bewahrt waren, hielten sie nach erneutem Trocknen weniger Schwefelsäure, denn sie gaben 39.54 pCt. Schwefelsäureanhydrid, und nach 5 tägigem Stehen in der feuchten Kammer nur 31.25 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Als die Krystalle mit 43.38 pCt. Schwefelsäureanhydrid auf einem Saugfilter möglichst schnell dreimal mit absolutem Alkohol und einmal

mit Aether gewaschen und darauf wieder über Schwefelsäure getrocknet waren, hielten sie 40.15 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Es sind also statt der für C_6H_7N, H_2SO_4 berechneten 42.11 pCt. Schwefelsäureanhydrid gefunden worden:

			feuchte Kammer		
	I.	II.	III.	IV.	V.
SO_3	43.06	43.38	39.54	31.25	40.15 pCt.,

und es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass das saure Anilinsulfat existirt und die Formel C_6H_7N, H_2SO_4 besitzt, dasselbe ist jedoch leicht zersetzlich, indem sich neutrales Anilinsulfat neben freier Schwefelsäure bildet, sobald Feuchtigkeit hineinkommt, und dies findet sogar, wenn auch in geringem Maasse, mit absolutem Alkohol und Aether statt.

---

644. M. Dennstedt: Verfahren zur Härtung von Gypsgüssen.

(Eingegangen am 18. December.)

Von allen bisher vorgeschlagenen Conservirungsflüssigkeiten, um Gypsgüsse zu härten und abwaschbar zu machen, ist Barytwasser noch immer am meisten zu empfehlen. In der That beruhen auch die drei im Jahre 1877 vom Preussischen Cultusministerium preisgekrönten Verfahren von Reissig, Leuchs und Filsinger[1]) auf der Anwendung dieser Flüssigkeit. Diese Methoden leiden jedoch hauptsächlich an dem Fehler, dass beim Trocknen der getränkten Gegenstände der gesammte Baryt mit dem verdunstenden Wasser an die Oberfläche geführt und hier durch die Kohlensäure der Luft in Carbonat verwandelt wird in der Art, dass sich nur eine ganz dünne Haut von in Wasser unlöslicher Materie bildet, die auch durch Wiederholen der Manipulation nicht verstärkt werden kann, weil die Poren der Gypsmasse durch das Carbonat verstopft und daher neue Flüssigkeitsmengen nicht mehr angenommen werden.

Die Anwendung heisser Barytlösungen, in welche man die Gegenstände eintaucht, liefert nach Angabe Leuchs', die ich bestätigen kann, ungleichmässige Härtung. Heisse, vollkommen gesättigte Barytlösung ist bisher nicht vorgeschlagen worden, sie ist aber unter be-

---

[1]) Verhandlungen d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleisses 1877.

stimmten Vorsichtsmaassregeln verwendbar und liefert sehr zufriedenstellende Resultate.

Bei Anwendung derselben hat man einmal zu verhindern, dass sich beim Auftragen alsbald Barytkrystalle abscheiden; es geschieht dies dadurch, dass man die Gegenstände vor dem Tränken auf ca. 60—80⁰ erwärmt.

Hierdurch erreicht man gleichzeitig, dass die aufgebrachte Lösung durch den äusseren Luftdruck bis zu erheblicher Tiefe eingepresst wird. Beim Erkalten scheiden sich nunmehr innerhalb der Masse Barytkrystalle ab, die beim Trocknen nicht mehr an die Oberfläche geführt werden können, sondern im Innern zurückbleiben und hier entweder durch die Kohlensäure der Luft oder durch dem Gyps zu dem Ende zugesetzte Materien in unlösliche Verbindungen übergehen.

Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, dass zum Aufbringen der Lösung gewöhnliche Pinsel und Schwämme nicht Verwendung finden können, da sie von der ätzenden Flüssigkeit augenblicklich zerstört werden; man wendet deshalb Pinsel aus Glasborsten an. Sie werden angefertigt, indem man die Borsten mit einem aus Wasserglas und Austernschaalen bestehenden Kitt in Glasröhren einkittet. Eine Reihe dünnerer Pinsel wird in einem weiten Glasrohr vereinigt und mit demselben Kitt unter einander verbunden.

Die zur Hervorbringung grösserer Härte dem Gyps beizumengenden Substanzen sind entweder freie Kieselsäure oder solche Metallsalze, welche mit Baryt derartig in Reaction treten, dass sich neben einem unlöslichen Baryumsalz unlösliche Metalloxyde oder Hydroxyde abscheiden.

Bei Anwendung freier Kieselsäure wird dieselbe in staubförmigem Zustande dem Gyps vor dem Formen beigemengt. Man kann die Menge derselben bis zu 50 pCt. steigern, ohne die Erstarrungsfähigkeit des Gypses wesentlich zu verringern. Die geformten und getrockneten Gegenstände werden auf ca. 60—70⁰ erwärmt und nunmehr mit heisser, concentrirter Barytlösung getränkt.

An Stelle der freien Kieselsäure kann auch der in der Porcellanfabrikation angewandte, durch Pulverisiren gebrannten Quarzes dargestellte Glasursand vortheilhaft Verwendung finden. Unter dem Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure tritt der Baryt mit dem Kieselsäureanhydrid in ähnlicher Weise zu einer harten Masse zusammen, wie im Mörtel der Kalk mit dem Sande.

Die oben erwähnten Metallsalze sind hauptsächlich Metallsulfate (Zn, Cd, Mg, Cu, Fe, Al, Cr, Co, Ni).

Der Gyps wird entweder mit verdünnten Lösungen dieser Salze angerührt, oder die geformten Gegenstände werden nach dem Trocknen damit getränkt, und endlich nachdem sie wiederum vorsichtig ge-

trocknet und dann auf 60—70° erwärmt sind, mit der heissen Barytlösung behandelt.

Durch einge der oben angeführten Salze wird gleichzeitig eine Färbung der Gegenstände hervorgerufen. Diese Färbung ist zwar nie ganz gleichmässig, kann jedoch vollkommen homogen erhalten werden, wenn man an Stelle des Baryumhydrates Kalk zur Verwendung bringt.

Das Arbeitsverfahren ist dann das umgekehrte. Man setzt dem Gyps vor dem Anrühren gebrannten Kalk zu (bis zu 5 pCt.), oder rührt ihn besser mit Kalkmilch an und tränkt die geformten Gegenstände nach dem Trocknen mit den angeführten Metallsalzlösungen.

Im 9. Heft der diesjährigen Berichte Ref. S. 320 ist über ein ganz analoges Verfahren von Julke referirt worden. Dasselbe ist in den Compt. rend. 100, 797—799 vom 16. März 1885 veröffentlicht. Ich glaube für das Verfahren die Priorität in Anspruch nehmen zu dürfen, da mir dasselbe bereits unter dem 17. October 1884 in Frankreich patentirt worden ist.

---

645. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Zur Umwandlung des Pyrrols in Pyridin.

(Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 18. December.)

Schon vor einigen Jahren ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Ciamician gezeigt worden, dass Chloroform auf Pyrrolkalium unter Bildung von Chlorpyridin einwirkt[1]). Da das Chlor auf keine Weise aus dem Pyridinkern zu eliminiren war, wurde dieselbe Reaction mit Bromoform wiederholt[2]) und das entstehende Brompyridin mit dem zuerst von Hofmann aus dem Pyridin dargestellten identificirt. Durch Reduction des Brompyridins mit Zink in saurer Lösung wurde eine bromfreie, bei 110—116° siedende Base gewonnen, deren Zusammensetzung nach den Analysen zwischen Pyridin und einem Hydropyridin schwanke. Vor Kurzem ist es nun Ciamician und Silber[3]) gelungen, die Gegenwart des Pyridins in dem Reductions-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1161.

[2]) Diese Berichte XV, 1172.

[3]) Diese Berichte XVIII, 721.

product durch krystallographische Untersuchung des Platindoppelsalzes sicher zu stellen. Gleichzeitig machten sie die interessante Beobachtung, dass Chloroform und Bromoform nicht nur auf die Kaliumverbindung des Pyrrols, sondern in gleichem Sinne auf das Pyrrol selbst bei Gegenwart von Kalium- und sogar von Natriumalkoholat einwirken.

In der zuerst citirten Abhandlung ist eines Versuches Erwähnung geschehen, direct vom Pyrrol zum Pyridin zu gelangen und zwar durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Pyrrolkalium. Man kann jedoch die beiden Substanzen im geschlossenen Rohr bis zur Verkohlung des Pyrrolkaliums erhitzen, ohne dass Reaction im erwarteten Sinne eintritt. Wir haben diesen Versuch wieder aufgenommen, indem wir uns an Stelle des Methylenchlorides des Jodides bedienten und dasselbe mit Pyrrol und Natriumalkoholat im geschlossenen Rohr erhitzten.

Wir verfuhren in folgender Weise:

Wir stellten uns zunächst eine möglichst concentrirte Lösung von Natrium in Methylalkohol dar und fügten zu derselben auf 1 Molekül Natrium Pyrrol und Methylenjodid in molekularen Mengen. Dieses Gemisch wurde in geschlossenen Röhren während fünf Stunden auf über 200^0 erhitzt. Der Röhreninhalt bestand nach dieser Zeit aus einer braunschwarzen, verharzten Materie, die mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Es gingen geringe Mengen unangegriffenen Pyrrols und Methylenjodides über. Der Kolbeninhalt wurde nunmehr unter Zusatz von concentrirter Salzsäure mehrmals zur Trockne eingedampft, um die letzten Spuren des Pyrrols zu zerstören, hierauf alkalisch gemacht und von Neuem mit Wasserdämpfen so lange destillirt, als das Destillat alkalische Reaction zeigte. Es wurde sodann mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampft. Es blieb eine sehr geringe Menge eines gelblich gefärbten, stark nach Pyridin riechenden Oeles zurück, das mit Salzsäure aufgenommen und zunächst, um etwa noch vorhandenes Ammoniak zu entfernen, mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt wurde. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde nunmehr ein Ueberschuss von Platinchlorid gegeben. Nach einiger Zeit schieden sich die gelben Nadeln eines Platindoppelsalzes aus, die abfiltrirt, getrocknet und im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt wurden, um in derselben Operation neben dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch eine Platinbestimmung auszuführen. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd auf das Pyridinplatinchlorid.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$
C	21.87	21.14 pCt.
H	2.59	2.11 »
Pt	34.67	34.27 »

Aus dem Filtrat des Platindoppelsalzes setzten sich jedoch nach einiger Zeit kleine, glänzende Krystalle ab, die von Hrn. Dr. Fock

mit grosser Bereitwilligkeit einer krystallographischen Untersuchung unterzogen wurden, wofür wir ihm zu besonderem Danke verpflichtet sind.

Derselbe fasst seine Untersuchung folgendermaassen zusammen:

»Kleine, rothbraune, sehr unvollkommene Krystalle, ausnahmslos Zwillinge, so dass eine vollständige krystallographische Bestimmung und nähere optische Untersuchung nicht möglich war. Indessen lassen die bei der Messung erhaltenen Winkelwerthe einen Zweifel an der Identität mit dem von Brezina untersuchten Pyridinplatinchlorid nicht zu:

	Gemessen Brezina	Fock
100 : 201	40^0 48′	41^0 17′
100 : 110	72^0 14′	ca. 73^0
110 : 110	69^0 12′	69^0 34′.«

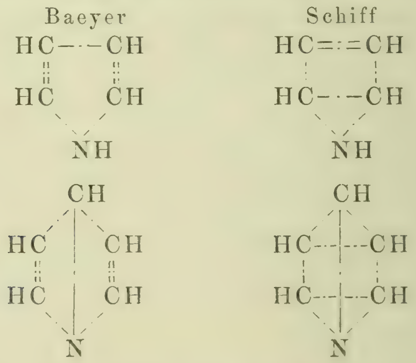
Die Gleichung, nach welcher die Bildung des Pyridins aus dem Pyrrol stattfindet, ist offenbar:

$$C_4H_4NH + 2NaOH + CH_2J_2 = C_5H_5N + 2NaJ + 2H_2O.$$

Die Ausbeute an Pyridin ist ausserordentlich gering; aus 30 g Pyrrol erhielten wir nur soviel des Doppelsalzes, um gerade die angeführte Analyse ausführen zu können.

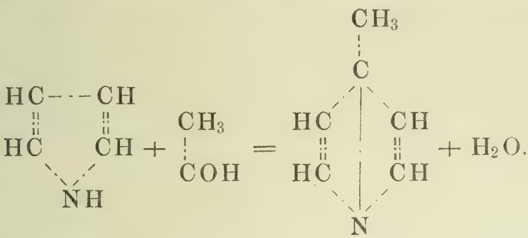
Es ist bisher noch nicht möglich, eine definitive Entscheidung zwischen den von Baeyer und von Hugo Schiff aufgestellten Constitutionsformeln des Pyrrols zu treffen.

Die Bildung des Pyridins aus dem Pyrrol spricht jedenfalls zu Gunsten der Baeyer'schen Formel; denn während man bei Annahme der Schiff'schen Formel für das Pyridin die Prismenformel anzunehmen gezwungen ist, führt die erstere zwanglos zu der jetzt allgemein angenommenen Constitutionsformel des Pyridins:



Nachdem es uns gelungen war, die Bildung des Pyridins aus Pyrrol und Methylenjodid, wenn auch nur in geringer Menge, zu con-

statiren, glaubten wir noch einfacher durch Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrol zu Pyridinderivaten gelangen zu können, z. B. aus Aethylaldehyd und Pyrrol unter Wasserabspaltung zu einem Methylpyridin:



Aldehyde lassen sich in der That unter gewissen Bedingungen mit Pyrrol unter Wasserabspaltung in Reaction bringen, die Reaction verläuft aber nicht im erwarteten Sinne; die entstehenden Körper sind keine Basen, sondern Pyrrolderivate. Aehnlich wie Aldehyde reagiren auch Ketone, z. B. Aceton, und wir hoffen, der Gesellschaft in kurzer Frist über die hier angedeuteten Reactionen, die wir auch auf das Pyrrylmethylketon auszudehnen gedenken, Bericht erstatten zu können.

---

646. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate, -nitrobenzoate und deren Spaltungsproducte.

(Eingegangen am 18. December.)

I. Mittheilung.

Die folgende Abhandlung enthält das Ergebniss von Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf die drei isomeren Mononitrophenolbenzoate. Die von mir dargestellten *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoate vervollständigen die mit der Herstellung von *o*-Nitrophenolbenzoat durch Stünkel[1]) begonnene Reihe der *o*-Nitrophenolbenzoatabkömmlinge. Die von mir auch studirten *p*- und *m*-Nitrophenolbenzoate und -*m*-nitrobenzoate bilden, meines Wissens, zwei neue, den *o*-Nitrophenolbenzoaten und -*m*-nitrobenzoaten analoge Reihen.

[1]) Göttingen, Dissertation 1880.

I. Ueber *o*-Nitrophenolbenzoat und *m*-nitrobenzoate.

A. *o*-Nitrophenolbenzoat.

Das für die Untersuchung verwendete *o*-Nitrophenol wurde anfangs nach der Vorschrift von Schmitt und Cook[1]) dargestellt. Vortheilhafter war es jedoch, ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 1 Theil Salpetersäure (spec. Gewicht 1.38) und 6 Theilen Wasser allmählich in 1 Theil Phenol einzutragen, das entstandene braune Oel und die mit Binatriumcarbonat neutralisirten Waschwässer in einer Kupferblase der Destillation zu unterwerfen.

Was die Ueberführung des *o*-Nitrophenols in das *o*-Nitrophenolbenzoat anlangt, so wurde dieselbe nach Stünkel's[2]) Vorschrift bewirkt, indem in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben 20 g Benzoylchlorid und 20 g abgepresstes, über Schwefelsäure gut getrocknetes *o*-Nitrophenol so lange (nämlich $4^1/_2$ Tag lang) mit sehr kleiner Flamme erhitzt wurden, bis nicht mehr Salzsäuredämpfe aus dem Steigrohr entwichen. Die gebildete schleimige, schwarze Masse in Wasser gegossen und wiederholt mit Binatriumcarbonatlösung gewaschen, erstarrte alsbald. Wird sie nun aus Petroleum (60 — 90° Siedepunkt) umkrystallisirt, so schiesst sie in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln an.

Das *o*-Nitrophenolbenzoat ist in der Kälte in Aether, Benzol, Aceton, Chloroform leicht löslich, ebenso wird es leicht von siedendem Alkohol, Petroleum (Siedepunkt 60 — 90°), Eisessig und Anilin aufgenommen. Stünkel giebt an, dass der Körper aus Alkohol und Benzol nicht krystallisire, ich habe das Gegentheil gefunden; so erhielt ich beispielsweise, wenn ich die Verbindung erst aus Alkohol, dann aus Benzol oder Petroleum (Siedepunkt 60 — 90°) umkrystallisirte, prachtvolle, grosse, aber sehr zerbrechliche Zwillingskrystalle, die deutlich Zwillingsstreifung zeigten und immer dachförmig gruppirt waren. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 59°.

B. *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

2 g *o*-Nitrophenolbenzoat wurden mit 15 ccm rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 folgendermaassen nitrirt. Das Benzoat wurde in kleinen Portionen in die Salpetersäure in einem verhältnissmässig sehr grossen Becherglase nach und nach eingetragen und die sich auf der Oberfläche der Salpetersäure bildende braune Schicht nach jedesmaligem Einschütten mit der Säure zusammengerührt. Da während des Eintragens eine sichtbare Reaction kaum bemerklich war, so wurde das Gemisch erwärmt; alsbald schäumte es stark auf;

---

[1]) Kekulé, Lehrbuch III, 40.

[2]) Göttingen, Dissertation 1880.

nach beendigter Gasentwicklung wurde es in viel Wasser gegossen. Es schied sich eine weisslich gelbe, schleimige Masse aus, die nach kurzem Stehen fest wurde. Der feste Rückstand lieferte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol reines *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Das *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat bildet weisslich gelbe, nadelförmige Krystalle. Es schmilzt bei 126⁰, löst sich in kaltem Chloroform und heissem Alkohol, Aether, Petroleum (Siedepunkt 60—90⁰), Benzol, Eisessig, Aceton und Anilin.

Analyse.

0.2421 g der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergaben 20 ccm Stickstoff bei 12⁰ und 750 mm Druck, also 0.0237 g Stickstoff oder 9.78 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_8N_2O_6$		Gefunden
N_2	28	9.72	9.78 pCt.

Um die Constitution dieser Verbindung festzustellen, war es nothwendig, den eben beschriebenen Aether durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zu spalten. Die eingetretene Nitrogruppe konnte einerseits in der Phenolgruppe Wasserstoff ersetzen, so dass ein Dinitrophenolbenzoat entstanden wäre, andrerseits konnte sie in der Benzoylgruppe Wasserstoff ersetzend auftreten und dann ein Nitrophenolnitrobenzoat bilden. Die Spaltung ergab, dass der letztgenannte Fall eingetreten war und zwar dass sich das *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat gebildet hatte.

Zu dieser Spaltung wurden 2 g der Verbindung mit 2 g Natriumhydroxyd enthaltender alkoholischer Natronlauge zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und das Ganze mit vielem Wasser einer Destillation unterworfen. Es ging mit den Wasserdämpfen eine gelbe, bei 45⁰ schmelzende Verbindung über, welche sich durch die genannten Eigenschaften und den charakteristischen Geruch als *o*-Nitrophenol erwies.

Nachdem das Wasser und somit auch das *o*-Nitrophenol vollkommen verdampft war, hinterblieb ein Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 142⁰ zeigte. Da dieser Stoff nur Nitrobenzoësäure sein konnte, so ist mit Rücksicht auf den genannten Schmelzpunkt und auf gleichartige Fälle anzunehmen, dass die *m*-Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 142⁰) vorlag. Der dargestellten Verbindung ist sonach die Constitutionsformel zu geben:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} OCO\left\{\begin{array}{ll} C_6H_4 & \mathrm{I} \\ NO_2 & m \end{array}\right\}\mathrm{I} \\ \\ \qquad\quad NO_2 \qquad\quad o \end{array}\right.$$

C. *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Die Darstellung dieser Verbindung ist der des *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat sehr ähnlich und wurde folgendermaassen bewirkt: Unter Einhalten derselben Bedingungen wie bei der *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoatdarstellung wurden 2 g *o*-Nitrophenolbenzoat mit 15 ccm Salpetersäure von 1.53 specifischem Gewicht gemischt, der entstandene Körper in viel Wasser gegossen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Die so erhaltene Verbindung ist gelblich, bildet kleine Nadeln und hat den Schmelzpunkt 161°. Sie ist beim Erwärmen in Benzol, Aceton, Anilin leicht löslich, weniger leicht in Eisessig und Chloroform, äusserst schwer in Alkohol, Aether und Petroleum (Siedepunkt 60—90°).

Analyse.

0.2918 g Substanz ergaben bei 13.5° und 757 mm Druck gemessen 31.50 ccm Stickstoff, mithin 0.0371 g oder 12.71 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_7N_3O_8$		Gefunden
N_3	42	12.61	12.71 pCt.

Zur genauen Erkenntniss der Constitution musste diese Verbindung gespalten werden. Es wurden 2 g dieses Trinitrophenolbenzoats mit 2 g einer concentrirten Lösung von Natriumhydroxyd in Alkohol in einem Kolben erhitzt; dabei entstand ein Gemisch, aus dem rothbraune Nadeln krystallisirten. Diese Nadeln wurden durch Abgiessen von der Lauge getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser von den anhaftenden Verunreinigungen befreit. Mit Salzsäure behandelt zersetzten sich die Nadeln; das Zersetzungsproduct wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich mit heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung resultirten gestreifte, gelbe, tafelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt 113.5° war. Aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, umkrystallisirt, behielt die Verbindung den Schmelzpunkt ungeändert bei. Das Aussehen und die Eigenschaften, besonders der Schmelzpunkt deuten auf das von Schneider[1]) beschriebene α-Dinitrophenol.

Die von den rothbraunen Nadeln befreite Lauge gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether einen festen Rückstand. Dieser wurde in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gekocht; es entstand so ein gut krystallisirendes Baryumsalz. Dieses Salz war in Wasser ziemlich schwer löslich und bildete farblose Nadeln, die man mit den grossen hellgelben, in Wasser äusserst leicht löslichen Tafeln des Baryum-*o*-nitrobenzoats keineswegs verwechseln

---

[1]) Göttingen, Dissertation 1871.

könnte. Beim Zersetzen dieses Baryumsalzes mit Salzsäure entstand eine Säure vom Schmelzpunkt 142° (*o*-Nitrobenzoësäure schmilzt bei 145°), welche die Eigenschaften der *m*-Nitrobenzoësäure zeigte. Die Eigenschaften des Baryumsalzes, vereint mit denen dieser Säure, beweisen, dass *m*-Nitrobenzoyl in der Verbindung vorhanden war. Ich halte dieser Spaltung und der Analyse gemäss die vorliegende Verbindung für *o*-*p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat und gebe ihr die Constitutionsformel:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} OCO\left\{\begin{array}{ll} C_6H_4 & I \\ NO_2 & m \end{array}\right\} I \\ \qquad\quad NO_2 \quad o \\ \qquad\quad NO_2 \quad p \end{array}\right.$$

Eigenthümlich ist, dass die Löslichkeit dieser Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln sehr ähnlich, der Schmelzpunkt vollkommen gleich ist mit einer ihr isomeren Verbindung, dem *o*-*o*-*p*-Trinitrophenolbenzoat, $C_6H_2(NO_2)_3OCOC_6H_5$, welche Stünkel[1]) aus Pikrinsäure und Benzoylchlorid gewann. Es ist dies besonders interessant, weil meines Wissens Fälle, in denen isomere Körper auch in ihren Schmelzpunkten übereinstimmen, ziemlich selten sind.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

647. W. Kues und C. Paal: Ueber die β-Benzoylisobernsteinsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 17. December.)

Lässt man Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester einwirken, so bildet sich β-Benzoylisobernsteinsäureester nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2Br + NaCH\langle{}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$$

$$= C_6H_5COCH_2CH\langle{}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + NaBr.$$

Die Umsetzung verläuft aber keineswegs glatt. Behandelt man das Reactionsproduct, ein gelbes, schweres Oel, mit kalter, verdünnter Kalilauge, so wird der Benzoylisobernsteinsäureester verseift, während

[1]) Göttingen, Dissertation 1880.

eine schön krystallisirende Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, ungelöst zurückbleibt. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Benzoylisobernsteinsäure geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure glatt in die schon von Burcker[1]) und von v. Pechmann[2]) beschriebene Benzoylpropionsäure über:

$$C_6H_5COCH_2CH<^{CO_2H}_{CO_2H} = C_6H_5COCH_2CH_2COOH + CO_2.$$

β-Benzoylisobernsteinsäure, $C_6H_5COCH_2CH(CO_2H)_2$.

Bromacetophenon (1 Molekül) wird in eine kalte, alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester (1 Molekül) eingetragen. Die Reaction beginnt sogleich und ist in wenigen Minuten beendet. Man giesst die Masse in Wasser und extrahirt das sich ausscheidende, schwere Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren wird das Reactionsproduct mit etwas mehr als der berechneten Menge 6procentiger Kalilauge zusammengebracht und unter mehrmaligem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Die alkalische Lösung trennt man von dem oben erwähnten krystallinischen Nebenproduct durch Filtration. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Benzoylisobernsteinsäure in weissen, krystallinischen Flocken ab. Eine geringe Menge der Säure bleibt in der Mutterlauge gelöst und kann daraus durch Extraction mit Aether gewonnen werden. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig und hierauf aus Wasser gereinigt und krystallisirt aus letzterem in feinen, weissen, kugelig gruppirten Nädelchen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, heissem Eisessig, kochendem Wasser, fast ganz unlöslich in Benzol und Ligroïn. Die Säure verbindet sich unter Wasserabspaltung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und schmilzt unter heftigem Aufschäumen bei 178—179°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}O_5$
C	59.53	59.46 pCt.
H	4.71	4.50 »

Das neutrale Silbersalz, $C_{11}H_8O_5Ag_2$, erhielten wir aus dem Ammonsalz auf Zusatz von Silbernitrat als weissen, krystallinischen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Derselbe ist schwer löslich in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in Form weisser Nädelchen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8O_5Ag_2$
Ag	49.84	49.54 pCt.

[1]) Diese Berichte XIV, 365. Bulletin soc. chim. 35, 17.

[2]) Diese Berichte XV, 889.

Das neutrale Ammonsalz entsteht beim Auflösen der Säure in verdünntem, wässerigem Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

Die Phenylhydrazinverbindung der Benzoylisobernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - CH_2CH(CO_2H)_2 \\ \quad\;\; \| \\ \quad N_2H - C_6H_5 \end{array},$$

fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu einer gesättigten, ätherischen Lösung der Benzoylisobernsteinsäure in feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie ist schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in kohlensaurem Alkali, Mineralsäuren und verdünntem Alkohol, aus welch' letzterem sie in langen, weissen Nadeln anschiesst. Die Substanz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 120°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_4$
N	8.86	8.97 pCt.

Wie schon erwähnt, reagirt die Benzoylisobernsteinsäure leicht mit Hydroxylamin unter Wasserabspaltung. Die Isonitrosoverbindung ist jedoch so leicht zersetzlicher Natur, dass von deren Reindarstellung Abstand genommen wurde.

Benzoylpropionsäure, $C_6H_5COCH_2CH_2CO_2H$.

Dieselbe entsteht glatt beim Erhitzen der Benzoylisobernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt. Man erwärmt vorsichtig so lange, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst werden. Aus der wässerigen Lösung erhielten wir die Benzoylpropionsäure in prachtvollen, glänzenden, mehrere Centimeter langen, weissen, flachen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 116°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verwandelt sich die Säure zum Theil in eine schon von Burcker und von v. Pechmann (loc. cit.) beobachtete rothe Substanz.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67.50	67.41 pCt.
H	5.65	5.61 »

Das Silbersalz, $C_{10}H_9O_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes als weisser, schwerer Niederschlag aus, der sich aus kochendem Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in krystallinischen Flocken abscheidet. Beim Auflösen in heissem Wasser wird ein Theil des Salzes unter Schwärzung zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9O_3Ag$
Ag	37.77	37.59 pCt.

Die Phenylhydrazinbenzoylpropionsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,C\,CH_2\,CH_2\,CO_2H \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\;\; N_2H\text{---}C_6H_5 \end{array},$$

wurde nach dem bei der Benzoylisobernsteinsäure angegebenen Verfahren gewonnen. Sie stellt weisse, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die sich schon in kurzer Zeit gelb färben und sich allmählich in ein gelbes Harz verwandeln. Die Substanz ist leicht löslich in kohlensauren Alkalien, Mineralsäuren, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Auflösen tritt jedoch stets unter Wasserabspaltung und Bildung des eben erwähnten Harzes Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—65°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
N	10.53	10.44 pCt.

---

648. F. Raschig: Reduction des Chlorpikrins und des Dinitrodichlormethans.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Reduction des Chlorpikrins, CCl_3NO_2, ist schon vor vielen Jahren von Geisse[1]) ausgeführt worden in der ausgesprochenen Hoffnung, dabei ein Trichlormethylamin zu erhalten. Allein da Geisse ein Reductionsmittel anwandte, welches Wasserstoff entwickelt, nämlich Eisenfeile und Essigsäure, so kann es nicht Wunder nehmen, dass er Methylamin erhielt. Es schien nun möglich, zu einem Trichlormethylamin zu gelangen, wenn man zur Reduction ein Reagens gebrauchte, von dem man weiss, dass es Nitrogruppen energisch reducirt, ohne jedoch Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen, also etwa Zinnchlorür und Salzsäure.

In der That wirkt Zinnchlorür auf Chlorpikrin lebhaft ein. Bringt man die berechneten Mengen beider mit Salzsäure in einen Kolben, den man kräftig schüttelt, so tritt unter starker Erwärmung, die man durch Abkühlen mässigen muss, eine Reaction ein, bei der das Zinnchlorür vollständig in Chlorid übergeht. Eine Abspaltung des Stickstoffs, etwa als Ammoniak oder Hydroxylamin findet dabei nicht statt; denn die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung hinterlässt beim

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 282.

Eindampfen keinerlei Rückstand. Es ist also eine Ersetzung der Nitro- durch die Amidogruppe erfolgt; trotzdem enthält die Lösung kein Trichlormethylamin, sondern dessen Zersetzungsproducte, Chlorcyan und Chlorwasserstoff:

$$CCl_3NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = 3SnCl_4 + CCl_3NH_2 + 2H_2O$$
$$CCl_3NH_2 = NCCl + 2HCl.$$

Das Chlorcyan verräth sich in der Reactionsflüssigkeit, die kein Chlorpikrin mehr enthält, schon durch seinen überaus stechenden, zu Thränen reizenden Geruch; beim Erwärmen entwickelt es sich als Gas, welches sich in vorgelegtem Wasser oder Alkohol mit Leichtigkeit wieder auflöst; die Lösung zeigt auf das Deutlichste die für die Verbindungen des Cyans mit den Halogenen charakteristische, zuerst von Gay-Lussac angegebene Reaction. Mit Eisenvitriol, dann mit Kali und schliesslich mit Salzsäure versetzt, entsteht eine intensive Grünfärbung, welche nicht eintritt, wenn man zuerst Kali, dann Eisenvitriol hinzugefügt hat. Einige Male lieferte die durch Behandeln des Chlorpikrins mit Zinnchlorür entstandene Lösung mit concentrirter Salzsäure geringe Mengen eines krystallinischen Niederschlages, der durch die Analyse als Zinnchloridchlorammonium erkannt wurde. Diese Bildung von Ammoniak erklärt sich leicht durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Chlorcyan.

War solchergestalt nachgewiesen, dass Trichlormethylamin nicht beständig ist, sondern im Augenblick des Entstehens in Chlorcyan und Salzsäure zerfällt, so liess sich erwarten, dass bei der Reduction des Dinitrodichlormethans, $CCl_2(NO_2)_2$, mit Zinnchlorür und Salzsäure Cyanamid, bei Anwendung der halben Menge von Zinnchlorür aber ein Nitrocyan entstehen würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt; das Dinitrodichlormethan zeigt vielmehr bei seiner Reduction ganz dasselbe Verhalten, wie alle von V. Meyer[1]) untersuchten Dinitroverbindungen der Fettreihe, welche beide Nitrogruppen am selben Kohlenstoffatom gebunden halten; es spaltet den Stickstoff ab. Gleichgültig, ob in alkoholischer oder wässeriger Lösung reducirt wurde, ob man die berechnete Menge Zinnchlorür nahm oder weniger, immer gab die vom Zinn befreite Lösung beim Eindampfen einen Rückstand von salzsaurem Hydroxylamin; Salmiak war nur in Spuren vorhanden. Liess man dagegen das Dinitrodichlormethan mit Zinn und Salzsäure einige Tage stehen, bis es vollständig gelöst war, so blieb Salmiak, mit nur wenig salzsaurem Hydroxylamin gemischt, zurück.

Da Marignac, der Entdecker des Dinitrodichlormethans, eine Vorschrift zu seiner Darstellung nicht gegeben hat, so möge hier beschrieben werden, wie das zu den angeführten Versuchen benutzte

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180.

Präparat dargestellt wurde. Je 200 g rohes Naphtalintetrachlorid, wie es zur Darstellung der Phtalsäure benutzt wird, wurden in einer geräumigen, tubulirten Retorte, die mit einer gut gekühlten Vorlage in Verbindung stand, mit 400 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Zuerst tritt eine sehr heftige Reaction ein; sobald diese vorüber ist, erwärmt man und destillirt so lange, bis der Rückstand in der Retorte anfängt stark zu schäumen. Das Destillat wird mit etwa seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt; das Dinitrodichlormethan geht sehr leicht über und wird mit Chlorcalcium entwässert. Eine Chlorbestimmung bewies die Reinheit der Substanz (gefunden 40.96 pCt., berechnet 40.57 pCt.). Die Ausbeute ist sehr gering; man erhält wenig mehr als 4 pCt. vom Gewichte des Naphtalintetrachlorids. Vom Chlorpikrin, dem es im Geruch und Aussehen sehr ähnelt, unterscheidet sich das Dinitrodichlormethan dadurch, dass es beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung sofort das schon von Losanitsch[1]) beschriebene gelbe Kaliumsalz $C(NO_2)_2KCl$ abscheidet; Chlorpikrin liefert ein solches Salz nicht.

Berlin, Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

---

649. N. Menschutkin und D. Konowalow: Ueber die Dampfdichte einiger Ester.

(Eingegangen am 19. December.)

In Heft 15 dieser Berichte S. 2828 bespricht Hr. W. Alexeew unsere Versuche betreffend die Dampfdichte der tertiären Amylester. Die von uns gefundenen anormalen Dampfdichten des tertiären Amylacetats und des Chloramyls will Hr. W. Alexeew durch die chemische Wirkung des Glases auf die angeführten Substanzen erklären, indessen hat er, sonderbar genug, die Versuche, die dies beweisen sollen, nicht mit den tertiären Amylverbindungen, sondern mit Propylbromid ausgeführt, mit welchem der Eine von uns nur einige vorläufige Versuche veröffentlicht hat. Die von Hrn. W. Alexeew beschriebenen Versuche wiedersprechen aber den Schlüssen, die er aus denselben gezogen hat.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 849.

In Uebereinstimmung mit den Versuchen von dem Einen von uns findet Hr. W. Alexeew, dass sich das Propylbromid bei 250° rasch zersetzt und berechnet die Zersetzung aus der Dampfdichte nach 15 Minuten zu 42 pCt. Um nun diese Zersetzung durch die chemische Wirkung des Glases erklären zu können, macht Hr. W. Alexeew einen anderen Versuch, in welchem er Propylbromiddampf während 9 Stunden bei 250° in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt, wobei nicht angegeben wird, ob die Röhre vor dem Versuch luftleer, mit trockener oder feuchter Luft gefüllt war. Da in diesem Fall, also bei 36 Mal längerer Zeit der Erwärmung, als bei der Dampfdichtebestimmung, nur 23 pCt. Propylbromid zersetzt waren, so ist ja gar nicht einzusehen, in welcher Weise die chemische Wirkung des von Hrn. W. Alexeew angewandten Glases auf Propylbromiddampf die gefundene anormale Dampfdichte des Propylbromids erklären kann.

Hr. W. Alexeew glaubt auch aus dem folgenden Versuch eine Stütze für seine Behauptung zu gewinnen. Nachdem die Dampfdichtebestimmung im V. Meyer'schen Apparat stattgefunden hatte, wurde in den abgekühlten Apparat Silbernitratlösung eingegossen, das Gewicht des gebildeten Silberbromids bestimmt und daraus die Zersetzung des Propylbromids berechnet. Betrachten wir die Zersetzung des Propylbromiddampfes ohne Annahme einer Zersetzung durch das Glas oder mit einer solchen, so ergiebt sich im ersten Falle, dass bei der Zersetzung des Propylbromids in Propylen und Bromwasserstoff das aus dem Gewicht des Silberbromids berechnete Volum des Bromwasserstoffs (wir berühren nicht die Frage, ob eine solche Bestimmung zu empfehlen ist) der Volumvergrösserung bei der Dampfdichtebestimmung gleich sein muss. Im zweiten Falle, wenn das Propylbromid durch das Glas in Propylen, Wasser und Metallbromid zersetzt wird, sollte die Volumvergrösserung nur halb so gross sein, als im vorigen Fall, da 2HBr (4 Vol.) durch H_2O (2 Vol.) ersetzt werden und folglich muss die Quantität des zersetzten Propylbromids, aus dem Gewicht des Silberbromids berechnet, zwei Mal grösser sein, als diejenige, welche die gefundene Dampfdichte giebt. Die Bestimmung nach der ersten Methode giebt aber 40 pCt., nach der zweiten 42 pCt. des zersetzten Propylbromids. Dabei ist noch zu bemerken, dass auch die letztere Zahl falsch ist. Es berechnen sich aus der von Herrn W. Alexeew gefundenen Dampfdichte des Propylbromids (2.7) nicht 42 pCt., sondern 57.8 pCt. und bei der Annahme einer Zersetzung in Propylen, Wasser und Metallbromid 115.6 pCt.

Wir wollen nicht in Abrede stellen, dass der Bromwasserstoff einige Glassorten bei 250° angreifen kann; auch ist es möglich, dass in diesem Fall die sich bildenden Metallbromide auf den Gang der Zersetzung einen Einfluss ausüben; dieses kann aber nicht durch Versuche solcher Art wie die von Hrn. W. Alexeew aufgeklärt werden.

In unserer ersten Publication (diese Berichte XVII, 1361) wurde schon darauf hingewiesen, dass wir einige Versuche der Dampfdichtebestimmungen des tertiären Amylchlorids nach Hofmann ohne Entleerung des Apparats wiederholt haben und absolut identische Resultate erhielten. Als Beweis dafür möchten wir noch folgende zwei Reihen von Beobachtungen, welche den Gang der Zersetzung des tertiären Chloramyls bei 182° darstellen, anführen.

Zeit in Minuten	Dampfdichte I.	Dampfdichte II.
0	3.55	3.58
15	3 37	3.36
30	3.26	3.23
45	3.19	3.16
60	3.11	3.09
90	2.99	—
120	2.90	2.88
180	2.73	2.72
240	2.60	2.62
420	2.44	—
480	—	2.35
600	2.23	—

Wäre das Glas nach der ersten Reihe der Beobachtungen verändert, so könnte es nicht bei der Wiederholung des Versuches dieselbe Wirkung ausüben, wir würden keine identischen Dampfdichten erhalten haben. Wäre am Ende der ersten Reihe der Beobachtungen im Rohr eine Mischung von Amylen und Wasserdämpfen, so müssten wir bei der Wiederholung des Versuchs zuerst diejenige Dampfdichte beobachten, welche am Ende der ersten Reihe der Beobachtungen erhalten wurde, und die Vereinigung der Zersetzungsproducte bei der Abkühlung des Apparats könnte nicht eine vollständige sein.

Wie man sieht, sind die Vorwürfe, die Hr. W. Alexeew unseren Versuchen macht, auf einer falschen Interpretation seiner eigenen Versuche begründet und durch unsere Beobachtungen vollständig widerlegt worden.

St. Petersburg, $\frac{3.}{15.}$ December 1885. Univers.-Laboratorium.

650. Alb. Vesterberg: Ueber Pimarsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. December.)

Seit Anfang dieses Jahres unter Leitung des Hrn. Prof. P. T. Cleve mit einer Untersuchung der Pimarsäure beschäftigt, sehe ich mich durch eine neuerdings erschienene Abhandlung »Ueber Sylvin- und Pimarsäure« von S. Haller [1]) veranlasst, schon jetzt einige der bisher erlangten Resultate mitzutheilen, obgleich die Untersuchung noch nicht beendet ist.

Unter den sich widersprechenden Angaben über Pimarsäure in der Literatur schienen mir die von Cailliot [2]) sehr bemerkenswerth und theilweise sehr unwahrscheinlich. Er glaubte nämlich durch Waschen von Galipot mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol von 85 pCt. bei einer 60° C. nicht überschreitenden Temperatur reine Pimarsäure erhalten zu haben, welche wohl aus Alkohol unverändert krystallisirbar wäre, wenn nur die Lösung nicht über 60° erhitzt und schleunig abgekühlt wird; beim Kochen der alkoholischen Lösung sollte sie aber in drei verschiedene Säuren zerfallen. Dieselbe Wirkung sollten auch mehrere andere Lösungsmittel sowie heisse Natronlauge ausüben. Diese drei Säuren: Dextropimarsäure, Pyromarsäure und eine dritte schwach linksdrehende Säure, beschreibt aber Cailliot nur spärlich, auch erwähnt er nicht näher, wie er dieselben getrennt hat.

Gerade diese Angaben veranlassten mich, die, wie es scheint, abgebrochene Untersuchung fortzusetzen [3]). — Um Cailliot's Pimarsäure zu erhalten, verfuhr ich folgendermaassen: Zerkleinertes Galipot wurde mit etwa seinem halben Gewichte 70procentigen Alkohols unter fleissigem Umrühren einige Tage stehen gelassen, worauf das Magma zwischen Tüchern kräftig ausgepresst wurde. Der Presskuchen wurde zerkleinert, mehrmals auf dieselbe Weise mit 70procentigem und zuletzt einmal mit 80procentigem Alkohol behandelt, bis alle schmierigen, amorphen Harzsäuren völlig entfernt waren, was nur durch wiederholtes Auspressen zu erreichen ist. Die nunmehr ganz weisse Masse wurde gepulvert, thunlichst schnell in nicht über 60° C. erwärmtem,

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2165.

[2]) Bull. soc. chim. de Paris 21, 387 (1874). In der Correspondenz von Paris, diese Berichte VII, 484, kommen, wie schon in Naumann's Jahresbericht u. s. w. (1874) bemerkt ist, bezüglich Cailliot's Arbeit Angaben vor, die Cailliot's eigenen theilweise widersprechen.

[3]) Cailliot nennt wohl seinen Aufsatz »Note préliminaire«, jedoch sind keine späteren Mittheilungen von ihm über denselben Gegenstand bekannt.

85procentigem Alkohol gelöst, die Lösung colirt und abgekühlt, wobei sich ein schneeweisses Krystallmehl von dem Aussehen, wie es Cailliot genau beschreibt, abschied. Diese Säure schmolz wenig glatt bei 130—140° und zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren unter 60° C. in alkoholischer Lösung (10 g Säure auf 100 ccm Lösung) ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -58.6^0$. Cailliot's Pimarsäure schmolz bei 125° und gab $[\alpha]_D = -92.7^0$ bis -78.6^0 (nach Concentration der Lösung). In diesen Beziehungen stimmt somit meine Säure nicht ganz mit Cailliot's überein. Gegen Natronlauge (circa 3procentige) verhält sie sich aber durchaus, wie Cailliot angiebt, d. h. sie löst sich darin nicht gut in der Kälte, leicht aber beim Erwärmen, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich mikroskopische Kugeln ab, die sich allmählich in äusserst kleine, dünne Blättchen umsetzen, während in der Lösung ein leicht lösliches, nicht krystallisirendes Natriumsalz bleibt. Als nun die genannten Blättchen, die nach Cailliot ein Gemenge der Natriumsalze der Dextropimar- und Pyromarsäure ausmachen sollten, nach einigen Umkrystallisirungen ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Salz in Gestalt von grossen, dünnen, perlglänzenden Blättchen gaben, glaubte ich das reine Natriumdextropimarat erhalten zu haben, weil ich zuvor gefunden hatte, dass Sylvinsäure, mit welcher Pyromarsäure von einigen Verfassern als identisch angegeben wird, ein amorphes, in kaltem Wasser nicht so schwer lösliches Natriumsalz giebt. (Von seiner Dextropimarsäure giebt Cailliot nur an, dass sie über 200° schmilzt, in kaltem Alkohol wenig löslich ist, in rectangulären Lamellen krystallisirt und rechtsdrehend ist ($[\alpha]_D = +56^0$). Die aus dem genannten Natriumsalz mittelst Chlorwasserstoffsäure freigemachte Säure war wohl in Alkohol schwer löslich und krystallisirte daraus gut in rectangulären Blättern, schmolz aber um 190° (gar nicht glatt) und wirkte kaum auf polarisirtes Licht. Schliesslich zeigte es sich, dass der Schmelzpunkt der Substanz bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig allmählich stieg, um zuletzt bei 210—211° constant und glatt zu werden. Es ist mithin möglich, eine Harzsäure von glattem und constantem Schmelzpunkte zu erhalten, was bisher kaum gelungen zu scheint.

Für diese Säure behalte ich den Namen Dextropimarsäure bei, weil Cailliot's gleich genannte Säure sich wahrscheinlich nur darin von dieser unterschieden hat, dass sie nicht völlig rein gewesen ist.

Dextropimarsäure schmilzt bei 210—211° (uncorr.), löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Eisessig, sowie in Aether. Eine bei 15° gesättigte Lösung in 98procentigem Alkohol enthält 3.8 pCt. Säure und dreht das polarisirte Licht nach rechts ($\alpha_{(D)} = +72.5^0$). Die Säure ist auch in heissem Ammon schwer löslich, leicht aber in heisser Kali- und Natronlauge. Sie treibt

Kohlensäure aus wässrigen Alkalicarbonatlösungen. Aus Alkohol und Eisessig krystallisirt sie in grossen (bis 1 cm), rectangulären Blättern. Sowohl die Säure selbst als ihre Salze sind unerwartet beständig; sogar das Silbersalz kann ohne Zersetzung bei 90—100° getrocknet werden.

Dextropimarsäure entspricht, wie aus den Analysen der freien Säure und einiger ihrer Salze hervorgeht, der alten Formel der Pimarsäure: $C_{20}H_{30}O_2$. Für die freie Säure wurde erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{20}H_{30}O_2$
C	79.28	79.29	79.47 pCt.
H	9.96	10.64	9.93 »

Analyse I wurde im Schiffchen im Sauerstoffstrom, II mit Bleichromat und Kaliumdichromat gemacht.

Das Natriumsalz der Dextropimarsäure erhält man leicht durch Lösen derselben in heisser, verdünnter Natronlauge. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in dünnen, unregelmässigen, perlglänzenden Blättern ab. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 7.06 pCt. Natrium. (Berechnet nach $C_{20}H_{29}O_2Na$ 7.10 pCt.) Es diente zur Herstellung anderer Salze. Ein Theil desselben wurde mittelst Salzsäure zerlegt und die freie Säure aus Eisessig krystallisirt. Sie schmolz constant bei 210—211° und diente zu obiger Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol, des Drehungsvermögens und zur Elementaranalyse II.

Das in Wasser unlösliche Silbersalz bildet kleine Prismen. Die Analyse gab:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{20}H_{29}O_2Ag$
C	—	—	58.13	58.70	58.69 pCt.
H	—	—	7.17	7.36	7.09 »
Ag	26.25	26.28	—	—	26.39 »

Analyse III wurde mit Bleichromat, IV mit Bleichromat und Kaliumbichromat gemacht.

Das Calciumsalz bildet äusserst feine Nadeln, die, bei 120—130° getrocknet, 6.44 pCt. Calcium enthalten (berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$: 6.24 pCt.).

Auch die Kalium-, Ammonium- und Baryumsalze habe ich krystallisirt erhalten; Kupfer- und Bleisalze sind dagegen amorph.

Der mittelst des Silbersalzes erhaltene Aethyläther der Dextropimarsäure ist krystallisirt und schmilzt bei circa 46°.

In den ersten Mutterlaugen der Dextropimarsäure habe ich eine andere krystallisirende Säure gefunden, welche sich darin von jener unterscheidet, dass sie leichter (um 150°) schmilzt und in heissem Ammon leicht löslich ist. Wenigstens die Natrium- und Ammonium-

salze krystallisiren gut. Ich habe jedoch die Säure noch nicht völlig rein erhalten können. Inwiefern sie mit Cailliot's »Pyromarsäure« identisch ist, lässt sich kaum entscheiden, da Caillot von dieser nichts als Krystallform, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen angiebt. Von der Sylvinsäure, mit welcher andere Verfasser, wie oben gesagt, die Pyromarsäure als identisch angeben, ist meine Säure bestimmt verschieden.

Eine dritte krystallisirende Säure ist in dem schon oben erwähnten leicht löslichen Natriumsalz enthalten, das beim Behandeln der ursprünglichen »Pimarsäure« mit Natronlauge in der Mutterlauge bleibt. Diese Säure, welcher Cailliot's dritte, »schwach linksdrehende« Säure entspricht, habe ich auch nicht von glattem Schmelzpunkte erhalten können. Sie scheint überhaupt nur amorphe Salze zu geben. Mit Ammon giebt sie, wie die Sylvinsäure, eine Gallerte, aber auch das Bleisalz ist amorph, während, wie ich gefunden habe, aus der Sylvinsäure ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz leicht zu erhalten ist. Es ist, nach der Herstellungsweise zu beurtheilen, sehr wahrscheinlich, dass Hrn. Haller's »Pimarsäure« hauptsächlich aus dieser dritten in Alkohol und Natronlauge leicht löslichen Säure besteht[1]).

Aus Galipot lassen sich also drei verschiedene Harzsäuren herstellen, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass diese drei Säuren im Harze präexistiren, und dass folglich sowohl Cailliot's als meine erst erwähnte »Pimarsäure«, wie überhaupt alles, was bisher »Pimarsäure« genannt worden ist, nichts als Gemenge dieser Säuren gewesen ist. Dies ist um so wahrscheinlicher, als ich schon allein durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser Pimarsäure aus Alkohol eine beträchtlich höher schmelzende und in Alkohol schwerer lösliche Substanz erhalten habe, die beim Lösen in Natronlauge sogleich ein gut krystallisirendes Natriumsalz gab. Auch giebt die genannte »Pimarsäure« schon beim Digeriren mit stark verdünnter (1 procentiger) Natronlauge in der Kälte ganz auf dieselbe Weise wie beim Lösen in heisser Natronlauge, sowohl ein leicht lösliches, als ein schwer lösliches, krystallisirbares Natriumsalz.

Mit der Untersuchung dieser Säuren bin ich gegenwärtig beschäftigt und denke dabei auch auf die Sylvinsäure Rücksicht zu nehmen.

Upsala, den 16. December 1885. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Im Zusammenhang hiermit darf ich vielleicht bemerken, dass Hrn. Haller's Angabe, Maly habe den Schmelzpunkt der »Pimarsäure« bei 165^0 gefunden, in so weit unrichtig ist, als Maly niemals mit »Pimarsäure« gearbeitet hat, da er seine »Abietinsäure« aus Colophonium und nicht aus Galipot hergestellt hat.

651. Edmund O. von Lippmann: Berichtigungen.

(Eingegangen am 19. December.)

In meinem Aufsatze über Raffinose ist der Sinn des letzten Satzes S. 3087 durch Auslassung einiger Worte in sein Gegentheil verkehrt worden. Es sollte daselbst heissen: »Scheibler vertritt ebenfalls diese Ansicht, und hat sie, vom Standpunkte des Pflanzenphysiologen wie des practischen Fabrikanten aus, mit höchst gewichtigen und beachtenswerthen Gründen unterstützt, während Loiseau, wie schon der Name »Raffinose« andeutet, an eine Entstehung dieser Substanz während des Processes der Raffination dachte, Leplay dieselbe sogar als Zersetzungsproduct des optisch neutralen Zuckers hinstellt, und Pellet und Biard noch in ihrer jüngsten Arbeit diese Angaben als erst der Widerlegung bedürftig erklären, wird man nach Obigem wohl diese Theorieen für hinfällig erklären, und das Vorkommen der Raffinose als Bestandtheil des Rübensaftes anerkennen müssen; immerhin war jedoch hierfür noch der stricte Beweis zu liefern.« — Ich habe mich übrigens inzwischen überzeugt, dass Loiseau doch schon in einer seiner älteren Arbeiten die Möglichkeit des Vorkommens von Raffinose in der Rübe selbst erwähnt.

In ihrer Arbeit »über Zersetzung von Galaktose und Arabinose mittelst verdünnter Säuren« geben die Herren Conrad und Guthzeit an, ich habe den Schmelzpunkt ersterer Zuckerart bei 148°, letzterer gleichfalls bei 148° gefunden. In meinem Aufsatze (diese Berichte XVII, S. 2238) findet sich jedoch für Arabinose der Schmelzpunkt 160° angegeben, der mit Scheibler's Zahl übereinstimmt; für Galaktose ist daselbst allerdings 148° C. notirt, es beruht dies jedoch auf einem Irrthum, da ich 168° C. beobachtete. (Müntz fand 161°, A. Meyer für Galaktose aus Laktosin 166° C.)

---

652. Edmund O. von Lippmann: Vorkommen von Coniferin und Vanillin im Spargel.

(Eingegangen am 19. December.)

Durch den zuweilen vorkommenden schwach Vanille-artigen Nachgeschmack des käuflichen (besonders des präservirten) Spargels auf die Möglichkeit des Auftretens der entsprechenden aromatischen Substanzen aufmerksam gemacht, habe ich diese aus dem Safte, resp. dem Zellgewebe des Spargels, nach denselben Methoden zu isoliren gesucht, wie ich sie für die Darstellung dieser Stoffe aus der Zuckerrübe beschrieb. In der That gelingt es auf diesem Wege, etwas Va-

nillin und ganz beträchtliche Mengen Coniferin zu erhalten, und stimmen diese in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit den schon oft ausführlich beschriebenen gleichen Substanzen anderer Herkunft, auf das Vollkommenste überein. Insbesondere fällt auch die Rotation des Coniferins, die bei einem procentischen Gehalte von 0.5518, bei 20°, zu $\alpha_D = - 67°$ befunden wurde, fast vollständig mit der von Landolt bestimmten Zahl zusammen. — Es ist hieraus neuerdings ersichtlich, dass, wie schon Singer bemerkte, die Verbreitung von Coniferin und Vanillin im Pflanzenreiche eine weit allgemeinere ist, als man meist annimmt.

---

653. Karl Seubert: Ueber die Einwirkung von Kaliumchlorat auf Chloralhydrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 15. December.)

Die von E. Dervin[1]) beobachtete Einwirkung des Kaliumchlorates auf Phosphortrichlorid, durch welche Phosphoroxychlorid in grosser Reinheit und fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, legte den Gedanken nahe, die Darstellung der Trichloressigsäure aus Chloralhydrat auf entsprechende Weise zu versuchen. Es sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Oxydationsmittel in ihrer Wirkung auf Chloral oder Chloralhydrat zu dem gedachten Zwecke in Anwendung gekommen[2]), von denen die Salpetersäure in Bezug auf Reinheit und Menge der gewonnenen Trichloressigsäure zweifellos den Vorzug verdient. Für das Kaliumchlorat war die Einwirkung nach der Gleichung:
$3\,CCl_3\,.\,CH(OH)_2 + KClO_3 = 3\,CCl_3\,.\,COOH + 3\,H_2O + KCl$
zu erwarten. Die Trichloressigsäure konnte dann einen Theil des Kaliumchlorides unter Bildung ihres sauren Kaliumsalzes zersetzen.

Für einen vorläufigen Versuch wurden $^3/_{10}$ Gramm-Molekel oder 49.5 g krystallisirtes Chloralhydrat mit $^1/_{10}$ Gramm-Molekel oder 12.23 g Kaliumchlorat fein zerrieben und im Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald das Chloralhydrat schmolz, begann die Einwirkung

---

[1]) Compt. rend. 97, 576.

[2]) Vergl. Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 54, 183; A. Clermont, Compt. rend. 73, 501; 74, 943; 76, 774; 81, 1270; Ann. chim. phys. [6] 6, 135; Judson, diese Berichte III, 782; S. Cotton, Bull. soc. chim. 43, 420.

unter lebhafter Gasentwicklung. Die im Kölbchen zurückbleibende Reactionsmasse wurde mit wenig Wasser verdünnt und diese Lösung, in welcher sich einige Tropfen Chloroform abgeschieden hatten, der Verdunstung überlassen. Nach längerer Zeit hatten sich 14 g wohlausgebildete, oktaëdrische Krystalle abgeschieden, welche der Analyse unterworfen wurden.

1.4990 g lieferten, mit Schwefelsäure im Platintiegel abgedampft, 0.3485 g K_2SO_4, entsprechend 0.15648 g K_2 oder 10.44 pCt. K_2. Das aus der Wechselwirkung von Trichloressigsäure und Chlorkalium zu erwartende saure Kaliumtrichloracetat, $C_2Cl_3O_2K . C_2Cl_3O_2H$, enthält 10.72 pCt. K_2.

Nachdem der Vorversuch den Verlauf der Einwirkung in der vermutheten Weise bestätigt hatte, wurde 1 Gramm-Molekel Chloralhydrat = 165.0 g, mit $^1/_3$ Gramm-Molekel Kaliumchlorat = 37.43 g, im Porzellanmörser fein zerrieben, dann in einen mit langem Glasrohr als Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und dieser der vollen Bestrahlung durch die Julisonne ausgesetzt. Nach kurzer Zeit fing die erst trockene Mischung zu schmelzen an und erwärmte sich nach Verlauf einer Stunde so stark, dass eine Destillation des Chlorals in das Kühlrohr eintrat und der Kolben durch Einstellen in Wasser gekühlt werden musste. In der schliesslich flüssig gewordenen Masse entwickelten sich kleine Gasblasen, während erhebliche Mengen von Phosgen und Chlor entwichen. Nach vier Tagen hatte sich in der nun gelbgrünen und dünnflüssigen Lösung ein körniger Niederschlag abgesetzt. Zur vollständigeren Abscheidung desselben wurde der Kolben zwei Tage auf Eis gestellt und sodann die Lösung durch Absaugen von den Krystallen getrennt. Letztere lösten sich in Wasser leicht zu einer stark sauern Lösung, welche mit Silbernitrat eine reichliche Fällung von Chlorsilber lieferte.

Die Analyse ergab:

1. Chlorbestimmung. 0.8490 g Substanz lieferten 0.2480 g Chlorsilber, entsprechend 0.0613 g Chlor.

2. Kaliumbestimmung. Aus 1.5540 g Substanz wurden erhalten 0.6395 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.2871 g oder 18.48 pCt. Kalium.

Das gefundene Chlor entspricht 0.1290 g Chlorkalium in 0.8490 g Substanz oder 15.20 pCt. Bringt man den Kaliumgehalt derselben mit 7.97 pCt. von dem in 2 gefundenen in Abzug, so erhält man 18.48—7.97 = 10.51 pCt. Kalium, welche auf die übrigen 84.8 pCt. des Salzgemisches entfallen; es enthalten diese somit 12.4 pCt. Kalium. Da für das saure Kaliumtrichloracetat sich nur 10.72 pCt. Kalium berechnen, so war wohl noch etwas unzersetztes Kaliumchlorat zugegen.

Beim Behandeln des Salzgemenges mit absolutem Alkohol hinterblieben von 80 g etwa 12 g Chlorkalium, während aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen nach vorherigem Zusatz von Wasser das saure Kaliumtrichloracetat in grosser Reinheit erhalten wurde[1].

Eine Wiederholung des Versuches hatte sehr nahe das gleiche Ergebniss: 87 g Salzmasse mit 10 g Chlorkalium.

Die saure Lösung lieferte beim vorsichtigen Versetzen mit Kaliumcarbonat im letzteren Versuche noch 33 g des sauren Trichloracetates. Beim Erhitzen des Restes im Siedekölbchen ging zunächst wässrige Salzsäure, schliesslich wenig Trichloressigsäure über.

Die von der Krystallmasse abgesaugte Lösung trübte sich beim Verdünnen mit Wasser milchig und schied nach einiger Zeit eine geringe Menge (etwa 0.3 g) eines weissen Körpers in Flocken ab, welche auf einem Filterchen gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Der an Kampher und Terpentinöl erinnernde Geruch deutete auf Perchloräthan, C_2Cl_6, dessen Entstehung unter analogen Verhältnissen ja schon mehrfach beobachtet ist. Die Bestimmung des Schmelzpunktes[2] bestätigte diese Vermuthung: die Substanz schmolz unter beginnender Sublimation im offenen Röhrchen bei 182.5°, im zugeschmolzenen bei 183° (uncorr.), scharf übereinstimmend mit einem der hiesigen Sammlung entnommenen Präparate von Perchloräthan.

Wenn auch die Reaction zwischen Chloralhydrat und Kaliumchlorat zum grössern Theile in der zu erwartenden Weise verläuft, so bilden sich doch, selbst bei sorgfältiger Ueberwachung der Oxydation, Zersetzungsproducte, deren Entstehung erhebliche Verluste bedingt. Von 203 g der Mischung beider Körper waren nach beendigter Reaction nur noch 151 g im Kolben vorhanden, was einem Gewichtsverluste von 27.4 pCt. entspricht. Unter den entweichenden Producten kommen Chlor, Phosgen, Kohlensäure und Chloroform wohl am meisten in Betracht. Es sind diese nebst Kohlenoxyd und Sauerstoff auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel (wie Quecksilberoxyd, übermangansaures und mangansaures Kalium, Chromsäure) auf Chloralhydrat unter den Zersetzungsproducten beobachtet worden[3]. Mit dem Auftreten von Carbonat neben Chloroform bei der Spaltung des sauren Kaliumsalzes, auf welche in der nächsten Abhandlung näher eingegangen

---

[1] Vergl. die Analysen in der folgenden Abhandlung. Die höchste erzielte Ausbeute dürfte, auf das saure Kaliumsalz berechnet, etwa 120 g aus 165 g Chloralhydrat betragen haben.

[2] Eine Chlorbestimmung nach Carius misslang, da selbst nach zwölfstündigem Erhitzen auf 150—200° noch ein grosser Theil der Substanz unzersetzt geblieben war; statt 89.86 pCt. Chlor wurden nur 54.64 pCt. erhalten.

[3] Vergl. S. Cotton, Bull. soc. chim. 43, 420.

wird, hängt es zusammen, dass bei stürmischer Oxydation neben dem sauren auch viel neutrales Trichloracetat entsteht, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3 . COOH \\ CCl_3 . COOK \\ CCl_3 . COOK \\ CCl_3 . COOH \end{matrix} = 2\,CCl_3 . COOK + 2\,CCl_3H + 2\,CO_2.$$

Hat die Reaction in Bezug auf die Grösse der Ausbeute die gehegten Erwartungen auch nicht erfüllt, so kann sie gleichwohl zur directen Darstellung kleinerer Mengen des gut krystallisirenden sauren Kaliumtrichloracetates Verwendung finden.

Tübingen, im December 1885.

654. Karl Seubert: Ueber die Zersetzung der Trichloressigsäure und ihrer Kaliumsalze durch Wasser.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium zu Tübingen.]
(Eingegangen am 15. December.)

Gelegentlich der Darstellung des sauren Kaliumtrichloracetates aus Chloralhydrat und Kaliumchlorat (vergl. vorstehende Abhandlung) beobachtete ich beim Auflösen des erstgenannten Salzes in warmem Wasser stets eine leichte Trübung und beim Aufgiessen der warmen Lösung auf ein Filter ein reichliches Aufperlen von Gasbläschen. Auffallender war die Erscheinung, als solche Lösungen zum Zwecke von Löslichkeitsbestimmungen zur Trockne verdampft wurden; in der Flüssigkeit schieden sich Tropfen von Chloroform ab und die erst saure Reaction des Salzes war im Rückstande in die alkalische umgeschlagen, während Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure die stattgehabte Bildung von Carbonat anzeigte.

Zur nähern Kenntniss dieser offenbar dem Einflusse des Wassers zuzuschreibenden Zersetzung wurden nachstehende Versuche ausgeführt und damit zugleich Löslichkeitsbestimmungen der beiden Kaliumsalze der Trichloressigsäure verbunden.

1. Saures Kaliumtrichloracetat[1], $(C_2Cl_3O_2)_2KH$.

Kaliumbestimmung:

I. 1.6325 g Substanz gaben 0.3945 g K_2SO_4, entsprechend 0.17713 g oder 10.85 pCt. K_2.

II. 1.9695 g Substanz gaben 0.4760 g K_2SO_4, entsprechend 0.21372 g oder 10.85 pCt. K_2.

[1] A. Clermont, Compt. rend 74, 943. Daselbst in Folge eines Druckfehlers die Formel: $KO . C_4Cl_3$; $HO . C_4Cl_3O_3$.

	Berechnet für $(C_2Cl_3O_2)_2KH$	Gefunden I.	II.
K	10.72	10.85	10.85 pCt.

Das Salz war demnach rein.

Löslichkeitsbestimmung:

I. Temperatur 0^0. 6.6650 g Lösung gaben 0.4155 g K_2SO_4, entsprechend 0.18656 g K_2 oder 1.7407 g des Salzes.

II. Temperatur 20.5^0. 3.5300 g Lösung gaben 0.2880 g K_2SO_4, entsprechend 0.1293 g K_2 oder 1.1918 g des Salzes.

Hieraus berechnet sich die Löslichkeit:

	bei 0^0	bei 20.5^0
zu	26.12	33.76 pCt.

Ein erster Versuch, die Löslichkeit durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade zu bestimmen, hatte bei einer Temperatur von 20.5^0 aus 13.6035 g Lösung 2.6115 g Rückstand oder 19.20 pCt. ergeben. Bei der Kaliumbestimmung in diesem Rückstande wurden aus 1.0165 g desselben 0.4270 g K_2SO_4, entsprechend 0.19172 g oder 18.86 pCt. Kalium erhalten statt der für das saure Salz sich berechnenden 10.72 pCt. Es hatte anscheinend ein Verlust an Trichloressigsäure stattgefunden und der Rückstand konnte aus neutralem trichloressigsaurem Kalium bestehen, für welches sich im krystallisirten wasserhaltigen Zustande ein Kaliumgehalt von 17.82 pCt., im wasserfreien ein solcher von 19.41 pCt. berechnet. Die alkalische Reaction und ein Kohlensäuregehalt der Salzmasse deutete aber auf eine tiefere Zersetzung hin. Nun wurden 5 g saures trichloressigsaures Kalium mit 10 ccm Wasser in ein starkwandiges Rohr eingeschmolzen und 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Minuten trat Trübung der Lösung ein, es schied sich allmählich eine schwere Flüssigkeit ab, die zu Boden sank, während in der Mischung ein Aufperlen von Gasbläschen stattfand und in dem kälteren Theile des Rohres sich farblose Tropfen verdichteten. Beim Oeffnen entwich unter starkem Druck Kohlensäure, wie durch Einleiten des Gases in Kalkwasser leicht nachgewiesen werden konnte. Die schwere Flüssigkeit war Chloroform, dessen Menge sich annähernd ermitteln liess durch Eingiessen des Röhreninhaltes in ein cylindrisches Glasgefäss, das sich nach unten zu einer Röhre von etwa 5 mm Durchmesser verjüngte, welche eine Theilung in $^1/_{20}$ ccm aufgeätzt trug. Nach längerer Ruhe betrug die Chloroformschicht 1.92 ccm oder (spec. Gewicht = 1.526) 2.93 g.

Es hatte offenbar die Zersetzung beider Trichloressigsäurereste stattgefunden, denn aus der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_3 . COOK \\ CCl_3 . COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix} CCl_3H \\ CCl_3H \end{matrix} + KHCO_3 + CO_2$$

berechnen sich 3.27 g Chloroform. Die gefundenen 2.93 g Chloroform entsprechen einer Zersetzung von mindestens 89.6 pCt. des Salzes, denn die für das Chloroform angewandte Bestimmungsmethode wird die Resultate jedenfalls zu klein ergeben haben.

2. Neutrales Kaliumtrichloracetat, $C_2Cl_3O_2K + H_2O$.

Dieses Salz wurde durch vorsichtiges Neutralisiren der sauren Mutterlaugen des vorgenannten Salzes (vergl. die vorhergehende Abhandlung) mit Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt aus Lösung nur sehr schwer und wird meist durch Efflorescirén beim freiwilligen Abdunsten in Gestalt sehr feiner seidenglänzender Nädelchen erhalten. Doch gelang es mir, aus einer sehr concentrirten Lösung nach monatelangem Stehen 2 bis 3 cm lange flache Nadeln zu erzielen. Dieselben sind, wie schon Dumas [1]) anführt, luftbeständig, ziemlich weich und zähe und enthalten Krystallwasser.

Kalium- und Wasserbestimmung:

I. 0.8705 g Substanz gaben 0.3485 g K_2SO_4, entspr. 0.15648 g oder 17.98 pCt. Kalium.

II. 1.2165 g Substanz wurden zur Bestimmung des Krystallwassers bei 90—95° getrocknet und ergaben einen Gewichtsverlust von 0.1460 g oder 12.0 pCt. Beim Zusetzen der Schwefelsäure ergab sich die Bildung von Carbonat, was auf eine tiefere Zersetzung hinwies. Nach dem Eindampfen wurden 0.4870 g K_2SO_4 erhalten, entspr. 0.21866 g oder 17.97 pCt. Kalium.

III. 1.1795 g wurden zerrieben und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach zwei Tagen betrug die Gewichtsabnahme 0.0915 g oder 7.76 pCt., nach zwei weiteren Tagen 0.0970 g oder 8.22 pCt. Der trockene Rückstand wurde in einen Tiegel übergefüllt und ergab aus 1.0935 g Substanz 0.4740 g K_2SO_4, entspr. 0.21282 g oder 19.46 pCt. Kalium. Für die ursprüngliche Substanz berechnet sich hieraus ein Gehalt von 18.04 pCt. Kalium.

	Berechnet für $C_2Cl_3O_2K + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Kalium	17.82	17.98	17.97	18.04 pCt.
Wasser	8.20	—	—	8.22 »

	Ber. für $C_2Cl_3O_2K$	Gefunden
Kalium	19.42	19.46 pCt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sonach $C_2Cl_3O_2K + H_2O$, wie auch Dumas [2]) angegeben hat.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 32, 101.

[2]) A. a. O.: $C_4Cl_6O_3KO + 2$ aq.

Die Löslichkeit in Wasser oder Alkohol ist eine sehr bedeutende; 1.2495 g einer auf 0^0 abgekühlten Lösung, aus welcher sich gleichwohl noch kein festes Salz abgeschieden hatte, lieferten beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0.1715 K_2SO_4, entsprechend 0.0770 g K_2 = 0.4321 g des Salzes oder 34.58 pCt.

7.1 g dieser Lösung (mit einem Gehalte von 2.4553 g des Salzes) wurden während vier Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene Chloroform wurde wie oben durch Messung zu 0.6 ccm oder 0.9156 g bestimmt.

Eine vollständige Zersetzung nach der Formel:

$$\begin{matrix} CCl_3 . COOK . H_2O \\ CCl_3 . COOK . H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} CCl_3H \\ CCl_3H \end{matrix} + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

würde 1.335 g Chloroform liefern.

Es waren demnach mindestens 70 pCt. des Salzes in dieser Weise zerfallen.

3. Trichloressigsäure, $C_2Cl_3O_2H$.

Schliesslich war noch die Zersetzung der freien Säure durch Wasser nachzuweisen, über deren Stattfinden freilich kaum mehr ein Zweifel bestehen konnte.

In einem zerflossenen Präparate wurde zunächst durch Titriren der Gehalt festgestellt. 5 g erforderten zur Sättigung 29.8 ccm Normalnatron, woraus sich ein Gehalt von 4.8574 g oder 97.15 pCt. Trichloressigsäure berechnet.

3 g dieser wasserhaltigen Säure wurden mit 10 ccm Wasser sieben Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich reichlich Chloroform abgeschieden und Kohlensäure gebildet, die beim Oeffnen des Rohres mit Gewalt entwich. Die Menge des Chloroforms betrug 1.13 ccm oder 1.7244 g.

Die Lösung brauchte zur Sättigung der freien Säure noch 2 ccm Normalnatron, was einem Rest von 0.326 g an unzersetzter Säure entspricht. In den angewandten 3 g waren enthalten 2.914 g Säure, wovon 0.326 g unzersetzt blieben. Zerlegt wurden demnach 2.588 g Säure oder 88.81 pCt. der angewandten Menge, welche nach der Gleichung

$$CCl_3 . COOH = CCl_3H + CO_2$$

1.891 g Chloroform zu bilden vermögen, wogegen 1.7244 g gefunden sind. Dieser Verlust kann leicht auf Rechnung der unvollkommenen Methode gesetzt werden.

Die Trichloressigsäure sowohl als ihre Kaliumsalze (und wohl auch die übrigen Salze dieser Säure) erleiden sonach beim Erhitzen mit Wasser eine Spaltung in Chloroform und Kohlendioxyd, bezw. Carbonat. Dies erklärt zur Genüge die schon länger beobachtete

Empfindlichkeit dieser Salzlösungen gegen das Abdampfen. Eine entsprechende Wirkung der Alkalien findet sich öfter erwähnt, diejenige des Wassers scheint nirgends bestimmt ausgesprochen [1]), was die Veröffentlichung dieser Versuche rechtfertigen mag, um so mehr, als die sonstigen Eigenschaften dieser Säure, ihre Beständigkeit gegen die Einwirkung vieler Reagentien und bei Temperaturerhöhung, sowie ihre grosse Acidität ($^4/_5$ von jener der Salpetersäure) eine so leicht und glatt verlaufende Zersetzung durch Wasser nicht gerade voraussehen lassen.

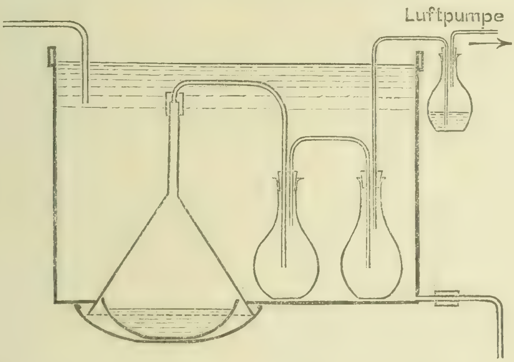
Tübingen, im December 1885.

---

655. L. Legler: Ueber Producte der langsamen Verbrennung des Aethyläthers.

(Eingegangen am 21. December.)

Ueber ein neues Product der langsamen Verbrennung des Aethers habe ich bereits berichtet [2]); ich erhielt dasselbe in rhombischen Prismen krystallisirt durch rasches Verdunsten der bei diesem Verbrennungsprocess sich bildenden Flüssigkeit. Zur Darstellung der letzteren habe ich den in nebenstehender Figur gezeichneten Apparat verwendet,



[1]) Bei der Durchsicht der Literatur nach Abschluss meiner Versuche fand ich eine Bemerkung von A. Clermont (Compt. rend. 73, 501), welche auf diesen Gegenstand hindeutet: »ne pouvant évaporer à chaud les solutions de ces sels, qui se décomposent dès qu'on élève leur température . . .« und in Anmerkung: »Je reviendrai sur l'étude de cette décomposition et des produits qui en résultent.« Eine weitere Mittheilung Clermont's hierüber konnte ich jedoch nicht auffinden.

[2]) Diese Berichte XIV, 602; Ann. Chem. Pharm. 217, 381.

dessen Einrichtung von den schon früher beschriebenen insofern abweicht, als die Herstellung der Ausgangsflüssigkeit vollständig unter Kühlwasser erfolgt.

Der Aether wird in die immer zu zweien in einander gestellten Porzellanschalen gebracht, der Verbrennungsprocess durch ein schwach glühendes, in der Aetherschale aufrecht gestelltes Platinblech eingeleitet und durch Luftzufuhr unterhalten. Die Zersetzungsproducte laufen theils an den Wandungen des überbefindlichen Trichters in die äussere Schale ab, theils condensiren sich dieselben in den Vorlagen zu der sauren, nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit, der sogenannten Lampensäure.

Als Kühlgefäss dient ein Blechtopf, der Trichter ist durch einen Bodenausschnitt in das Innere desselben eingekittet. Der durch den Apparat geführte Luftstrom tritt zwischen den Schalen und dem Trichter ein und passirt zuletzt das ausserhalb befindliche, etwas Wasser haltende Kölbchen, welches die Luftsromregulirung vermittelt.

Die durch Verdunsten der aufgesammelten Flüssigkeit über Schwefelsäure erhaltenen Krystalle ergaben im Mittel die empirische Zusammensetsung $C_{11}H_{33}O_{21}$. Späterhin nahm ich die einfachste Form dieses Körpers als $C_2H_6O_4$[1]) an, und zwar auf Grund von quantitativen Bestimmungen der auftretenden Zersetzungsproducte, besonders

von Ameisensäure, Methylaldehyd, Wasserstoff bei Einwirkung von Alkalien,

von Ameisensäure, Hexamethylenamin, Sauerstoff bei Einwirkung von Ammoniak.

Gleichzeitig deuteten die erhaltenen Zersetzungsproducte theils einen Körper an, welcher als Kern die Methylaldehydgruppe enthielt, theils wiesen noch andere charakteristische Reactionen auf eine mit activem Sauerstoff begabte, wasserstoffhyperoxydähnliche Verbindung hin.

Näheren Aufschluss über die Constitution derselben erhielt ich aber erst durch ein stickstoffhaltiges Derivat, das

Hexaoxymethylendiamin, $(CH_2O)_6N_2$,

welches durch langsame Einwirkung von Ammoniak auf den festen Krystallkörper entsteht. Zu seiner Darstellung gab ich letzteren zwischen zwei Uhrgläser, deren Ränder nicht genau über einander standen, und brachte dieselben nebst einem Schälchen verdünnter Ammonlösung unter eine Glasglocke. In dieser Weise fand das Ammon, welches von Zeit zu Zeit erneuert wurde, nur beschränkten Zutritt zu dem Körper. Nach Beendigung der Gasentwicklung, welche bei der Einwirkung stattfand, wurde das untere Gläschen zur Abdunstung der

[1]) Sitzungsber. d. Ges. Isis, Dresden 1882, 81.

gleichzeitig entstandenen Flüssigkeit über Schwefelsäure gestellt und dann die Nebenproducte, hauptsächlich aus Hexamethylenamin und ameisensaurem Ammon bestehend, durch Aufnahme in Alkohol oder Wasser in Lösung gebracht und abfiltrirt.

Die Ausbeute des neuen Körpers war eine nur verhältnissmässig geringe, indem das gleichzeitig dabei auftretende Wasser seiner Bildung entgegen zu wirken schien.

Der Körper krystallisirt prismatisch, zum Theil vollkommen würfelförmig.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

1) 0.3414 g Substanz lieferten 0.1832 g Wasser und 0.4318 g Kohlensäure, entsprechend 5.96 pCt. Wasserstoff und 34.50 pCt. Kohlenstoff.

2) 0.3238 g Substanz lieferten 0.1759 g Wasser und 0.4120 g Kohlensäure, entsprechend 6.03 pCt. Wasserstoff und 34.70 pCt. Kohlenstoff.

3) 0.4875 g Substanz lieferten 60.5 ccm Stickstoff bei 736.5 B, 21.5° C., entsprechend 13.61 pCt. Stickstoff.

4) 0.3246 g Substanz lieferten 40.2 ccm Stickstoff bei 735.0 B, 19.8° C., entsprechend 13.68 pCt. Stickstoff.

5) 0.2608 g Substanz beanspruchten zur Neutralisation des Ammoniaks nach Verbrennung mit Natronkalk 22.65 ccm Schwefelsäure [100 ccm = 0.4090 g Schwefelsäureanhydrid] entsprechend 13.03 pCt. Stickstoff.

Aus diesen Werthen lässt sich die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_2O)_6N_2$ ableiten, denn diese verlangt 34.61 pCt. Kohlenstoff, 5.77 pCt. Wasserstoff und 13.46 pCt. Stickstoff.

Beim langsamen Erhitzen entwickelt der Körper ohne auffällige Sublimation unangenehmen, käseartigen Geruch, verpufft beim stärkeren Erhitzen sehr lebhaft, indem Blausäure als wesentliches Product auftritt; letztere entsteht ebenfalls unter Verpuffung bei Einwirkung von salpetriger Säure.

Der Körper löst sich nur schwierig in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Alkalien; in verdünnten Säuren löst er sich unter Zersetzung vorzüglich beim Erwärmen. Es bildet sich hierbei unter Stickstoffabspaltung in Form von Ammoniak zunächst wieder die Ausgangssubstanz, welche an ihren charakteristischen Reactionen zu erkennen ist, denn

auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak entsteht unter Sauerstoffentwicklung Hexamethylenamin und ameisensaures Ammon;

auf Zugabe von Alkali unter Wasserstoffentwicklung ameisensaures Salz; ammoniakalische Bleilösung ruft Bleihyperoxydbildung hervor, aus Jodkaliumlösung scheidet sich Jod aus.

Beim weiteren Erwärmen der sauren Flüssigkeit zerfällt der rückwärts gebildete Ausgangskörper in seine Componenten: Ameisensäure,

Methylaldehyd und das Ammonsalz der angewendeten Säure, gleichzeitig entweicht Wasserstoff.

Mit dieser Substanz habe ich folgende quantitative Bestimmungen vorgenommen.

I. 1) Beim Behandeln mit Jodkalium in [schwefel-]saurer Flüssigkeit zersetzt sich der Körper unter zeitweiligem Umschütteln nach und nach; 0.2208 g desselben schieden dabei nach 2 Tagen eine Jodmenge aus, die mit 51.4 ccm Natriumthiosulfat-Lösung [100 ccm = 0.0974 g Sauerstoff] titrirt wurde; dieselbe entspricht 22.68 pCt. Sauerstoff.

2) In gleicher Weise wurden von 0.1752 g Substanz

nach 2tägiger Einwirkung 22.82 pCt. von 0.1666 g
» 3 » » 22.77 » Sauerstoff bestimmt.

Für die Verbindung $(CH_2O)_6N_2$ sind aber die erhaltenen Werthe 3 Atomen Sauerstoff entsprechend, denn es berechnen sich 3 Atome Sauerstoff = 23.07 pCt

II. 1) 0.1011 g Substanz ergaben nach vorsichtigem Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen 0.0558 g Chlorammonium und

2) 0.1034 g Substanz 0.0562 g Chlorammonium; der als Salmiak berechnete Stickstoff der Substanz beträgt für 1) 0.0520 g und 2) 0.0532 g[1]).

III. 0.3520 g Substanz wurden auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure der wiederholten Destillation unterworfen, im Destillate zunächst Ameisensäure und Methylaldehyd nachgewiesen und hierauf das gebildete Ammon auf Zusatz von Lauge abdestillirt. Gefunden 0.0564 g, berechnet 0.0575 g Ammoniak.

Aus den Reactionen des Körpers und den ausgeführten Bestimmungen habe ich folgende Zersetzungsgleichung abgeleitet:

$$(CH_2O)_6N_2 + \frac{3\,H_2O}{2\,HCl} = (CH_2O)_6O_3 + 2\,H_4NCl.$$

Indem nun bei diesem Vorgange nachweislich wieder die Ausgangssubstanz gebildet wird, kommt derselben dann nothwendigerweise die Zusammensetzung $(CH_2O)_6O_3$ zu. Vergleicht man diese aber mit der eingangs erwähnten Formel $C_2H_6O_4$, so ergiebt sich, dass

$$3\,C_2H_6O_4 = (CH_2O)_6O_3 + 3\,aq \text{ ist.}$$

Die Abscheidung des Jodes aus Jodkalium beim Versuch I erfolgte demnach nicht durch das Hexaoxymethyendiamin direct, sondern durch den Sauerstoff der wieder regenerirten Ausgangssubstanz, dem

---

[1]) Dieses Chlorammonium enthielt geringe Mengen Trimethylamin, mit Alkalien entstand zum Theil schwach häringslakenähnlicher Geruch.

hauptsächlich interessirenden Producte der langsamen Verbrennung des Aethers, welches der Einfachheit halber mit dem Namen

Hexaoxymethylenhyperoxyd, $(CH_2O)_6O_3 + 3aq$,

zu belegen sein dürfte, eine Auffassung, welche durch die folgenden Bestimmungen weitere Bestätigung finden wird.

Die physikalischen Eigenschaften des Körpers waren schon in den früheren Berichten hervorgehoben.

Von den vielseitigen Reactionen desselben habe ich besonders die Zersetzungen mit Alkalien und Ammoniak näher untersucht und verfuhr dabei in folgender Weise:

In ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer von ca. 500 ccm Inhalt, welches am oberen Ende eingeschliffenen Stopfen nebst Capillarrohr besass, führte ich eine abgewogene Lösung der Substanz durch Einsaugen ein und gab dann in derselben Weise normirte Natronlauge zu. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Gasvolumen über einer Wasser- und Quecksilbersäule abgelesen und ein Theil desselben zur näheren Untersuchung in ein Verbrennungseudiometer übergetrieben. Nach Entleerung des Eudiometers erfolgte die Rücktitration der unverbrauchten Lauge, ferner die Bestimmung des Methylaldehydes als Hexamethylenamin durch normirte Ammonlösung[1]) und die der Ameisensäure nach widerholter Abdestillation sowohl durch Titration als mittelst Quecksilberchlorid.

Dieses Verfahren wurde deshalb eingehalten, weil die Mengen der Zersetzungsproducte schwankten, selbst bei Einhaltung ganz gleichmässiger Verhältnisse bei der Zersetzung.

Es erforderte z. B. 1 g. Substanz zur Zersetzung 20.2 ccm Normalnatronlänge, entwickelte 185 ccm Wasserstoff bei 0^0 und 760 B, lieferte 0.0190 g CH_2O und $\begin{matrix} 0.9068 \text{ g} \\ 0.8892 \text{ g} \end{matrix}$ CH_2O_2 bestimmt durch Neutralisation nach Destilation mit $HgCl_2$, mithin berechneter Kohlenstoff aus CH_2O und $CH_2O_2 = 0.80 + 23.6 = 24.4$ pCt.

Für einen anderen Versuch waren die erhaltenen Werthe von 1 g Substanz:

17.9 ccm normaler Natronlauge, 156 ccm Wasserstoff, 0.0828 g CH_2O, $\left.\begin{matrix} 0.8030 \text{ g} \\ 0.7776 \text{ g} \end{matrix}\right\}$ CH_2O_2 und Kohlenstoff $= 3.30 + 20.95 = 24.3$ pCt.

Die berechneten Kohlenstoffmengen stimmten demnach annäherungsweise mit dem Kohlenstoffgehalt der Substanz = 25.53 pCt. und be-

[1]) Diese Berichte XVII, 1333.

stätigen die Richtigkeit des angewendeten Verfahrens[1]). Gleichzeitig liess sich nach diesen und anderen Versuchen feststellen, dass mit der Wasserstoffentwicklung die Ameisensäurebildung vor sich ging, dass die Mengen beider um so grösser ausfielen, je schneller die Zersetzung stattfand, je concentrirter die angewendete Lauge war.

Alle diese Thatsachen führten zu der Aufstellung folgender Formel:

$$(CH_2O)_6O_3,\ 3\,aq + 6\,H_2O = 6\,HCO_2H + 6\,H_2O + 6\,H,$$

d. h. die Substanz wirkt in alkalischer Flüssigkeit zersetzend auf das Wassermolekül ein, der Sauerstoff des letzteren tritt zu dem Methylaldehydkern und bildet Ameisensäure, welche dabei in das Alkalisalz übergeführt wird, der Wasserstoff entweicht.

Wie aus den angeführten Bestimmungen hervorgeht, findet die Umsetzung nach dieser Gleichung nicht vollständig quantitativ genau statt, einestheils tritt als Nebenproduct bald in grösserer, bald in geringerer Menge Methylaldehyd auf, anderntheils deutet das Verhältniss der Zersetzungslauge zum Wasserstoffvolumen auf eine theilweise stattfindende innere Oxydation hin.

Auch in saurer Lösung findet Wasserzersetzung durch die Substanz namentlich beim Erwärmen der Lösung statt, deshalb entwickelt auch die bei der langsamen Verbrennung des Aethers dargestellte Flüssigkeit fortgesetzt etwas Wasserstoff namentlich an rauhen Flächen oder Unebenheiten der Gefässe.

Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure lieferte 1 g Substanz nach Destillation 0.2100 g CH_2O und 0.5980 g CH_2O_2, mithin Kohlenstoff = 8.4 + 15.6 = 24.0 pCt.

Wasserstoffhyperoxyd kann zufolge seines höheren Sauerstoffgehaltes analoge Wasserzersetzungen nicht hervorrufen. Hinsichlich der Abgabe des activ wirksamen Sauerstoffs [=17.0 pCt] verhält sich der Körper constanter als das Wasserstoffhyperoxyd, wie dies z. B. bei Darstellung von Ueberchromsäure, bei Reduction des Ferridcyankaliums zu Berlinerblau, bei Gegenwart von Eisenchlorid, bei Rothfärbung von Titansäure etc. zu sehen ist. Diese Reactionen gelingen in der angesäuerten Lösung des Körpers nur langsam, hingegen aber sofort, wenn die Zersetzung zuvor mit Ammon eingeleitet worden war.

---

[1]) In untergeordneten Mengen auftretende Nebenproducte waren:

1) eine Säure, welche die Eigenschaften der Gycolsäure theilte und als dem Untersuchungskörper anhaftend anzusehen war. — Essigsäure gehörte nicht zu den Zersetzungsproducten desselben, wie früher irrthümlich angenommen wurde;

2) ein flüchtiges, äthylenähnlich riechendes, nicht näher untersuchtes Zersetzungsproduct, welches theilweise in den Wasserstoff überging; dieser enthielt nach der Verpuffung geringe Mengen Kohlensäure.

Hinsichtlich der Eigenschaft, aus dem Ammon unter Wasserbildung Stickstoff aufzunehmen, verhält sich der Körper wie der Methylaldehyd, welcher hierbei Hexamethylenamin bildet; es ist nämlich:

$$(CH_2O)_6O_3, 3\,aq + 2H_3N = (CH_2O)_6N_2 + 6H_2O.$$

Je nach der Concentration wirkt das Ammoniak auf den Körper noch in anderer Weise ein; im gasförmigen Ammon verpufft derselbe sofort unter theilweiser Bildung gelber, harzähnlicher Producte[1]), verdünntes Ammon, z. B. Normalflüssigkeit, ruft Sauerstoffentwicklung hervor, indem hauptsächlich Hexamethylenamin und ameisensaure Ammon gebildet werden.

1 g Substanz lieferte z. B. 46 ccm Sauerstoff, 0.3793 g CH_2O als $(CH_2)_6N_4$ und 0.2610 g CH_2O_2 mit 15.17 + 6.81 = 22.0 pCt. Kohlenstoff.

Ferner 1 g Substanz mit conc. Ammon unter geringer Sauerstoffentwicklung 0.4631 g CH_2O, 0.1638 g CH_2O_2 mit 22.8 pCt. Kohlenstoff.

Annäherungsweise lässt sich die Zersetzung mit verdünntem Ammon durch die Gleichung ausdrücken:

$$5[CH_2O)_6O_3, 3\,aq] + 20H_3N = (CH_2O)_6N_2 + 3(CH_2)_6N_4 + 6HCO_2NH_4 + 36H_2O + 6O.$$

Mit Hülfe dieses Ausdruckes habe ich nach vorangegangenen Bestimmungen den Krystallwassergehalt der Substanz berechnet und hierfür zwischen 16—23 pCt. schwankende Annäherungswerthe erzielt.

Die Abscheidung des Hexamethylenamins lässt sich in folgender Weise bewerkstelligen: Das bei Darstellung des Hexaoxymethylendiamins rückständige Filtrat wird nach Verjagung des Alkohols auf Zugabe von Barytwasser bei gelinder Temperatur abgedunstet, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gebunden und der Masse nach vorausgegangener Austrocknung durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol oder Chloroform das $(CH_2)_6N_4$ entzogen. Im Rückstand verbleibt dann ameisensaurer und etwas glycolsaurer Baryt.

Von anderen Zersetzungsarten habe ich endlich die mit Jodkalium in saurer Lösung näher geprüft und gefunden, dass von den 3 Atomen des activ wirksamen Sauerstoffs nur 2—3 Atome in Wechselwirkung treten, ein Theil desselben scheint auch hier zu innerer Oxydation verwendet zu werden. Der aus dem Hexaoxymethylendiamin durch Säuren regenerirte Körper $(CH_2O)_6O_3$ wirkt hingegen in statu nascendi, wie schon nachgewiesen, quantitativ genau mit 3 Atomen.

Ich war leider nicht in der Lage, durch eventuell auszuführende Dampfdichtebestimmungen die Richtigkeit der Molekulargrössen beider Körper bestätigen zu können; die offenbaren Beziehungen, welche dieselben jedoch zu dem Trioxymethylen beziehungsweise dem Hexa-

---

[1]) Der Körper verpufft auch beim Zusammenbringen mit Platinmohr unter Feuererscheinung.

methylenamin haben, lassen die Annahme höher atomisirter Complexe nicht nothwendig erscheinen.

Eine höchst empfindliche Reaction, welche zum Nachweis kleiner Mengen Hexamethylenamin dient und die ich im Laufe dieser Arbeit oft angewendet habe, ist die mit Bromwasser entstehende ergiebige Abscheidung eines orangegelben Körpers[1]). Letzterer verliert beim Stehen an der Luft Brom, und es verbleibt ein schwefelgelber, prismatisch krystallisirender, constanter Körper, welcher die einem Dibromid entsprechende Menge Brom enthält; ein Anlagerungsproduct von der Zusammensetzung

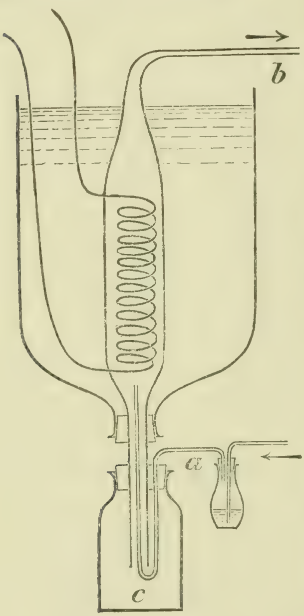
$$(CH_2)_6N_4Br_2\text{, ein Hexamethylenamindibromid,}$$

enthält 53.33 pCt. Brom. Nach Zersetzung dieses Körpers mit Natriumcarbonat, Eindampfen und Verglühen berechneten sich aus dem abgeschiedenen Bromsilber

1) 53.3 pCt. 2) 53.5 pCt. Brom.

Für den Nachweis von Methylaldehyd mittelst Bromwasser wurde selbstverständlich zuvor mit Ammoniak abgedampft.

Um ein Bild über den Oxydationsvorgang des Aethers bei der langsamen Verbrennung zu erhalten, benutzte ich den nebenbei skizzirten geschlossenen Apparat, dessen Einrichtung ohne weitere Erklärung verständlich erscheint. Die 1 m lange, angekittete[2]) Platinspirale wurde mit Hülfe einer Batterie erhitzt. Der Eintritt des Aetherdampfes erfolgte bei *a*, der Austritt der Verbrennungsproducte bei *b*, soweit solche nicht in das unten angebrachte Gefäss *c* abflossen. An diesen Apparat schlossen sich in der Richtung des durchgeführten Luftstromes geeignete Absorptionsvorrichtungen an.



Die hauptsächlich sich bildenden Producte waren Kohlensäure, Wasser, Aethylaldehyd [Secundär-Essigsäure, Methylaldehyd, Ameisensäure]; wegen der geringen Platinoberfläche betrug die Ausbeute an fertigem Hexaoxymethylenhyperoxyd nur ca. 1.2 pCt., an bereits zersetztem ca. 4.1 pCt.

[1]) Jod bewirkt ebenfalls Abscheidung.

[2]) Braune, fettähnliche Producte, die sich bei dem Verbrennungsprocess auf der Spirale ablagerten, machten dieselbe nach und nach unwirksam; ein Ausglühen für jeden neuen Versuch war deshalb erforderlich.

Günstigere Ausbeute lieferte das eingangs erwähnte Darstellungsverfahren mit Benutzung von Platinblech; aufgesammelt werden konnten ca. 4.3 pCt. fertige Substanz und ca. 4.0 pCt. Zersetzungsproducte derselben.

Im Anschluss an diese Arbeit habe ich noch einige Versuche über die Einwirkung von Ozon auf Aethylengas und Aether vorgenommen; ich erzielte für ersteres unter Nebelbildung namentlich die Zersetzungsproducte dieses Hyperoxydes, Ameisensäure und Methylaldehyd, für letzteres ebenfalls in geringen Mengen eine oxydirend wirkende Substanz, welche nach meinem Dafürhalten identisch ist mit dem Producte der langsamen Verbrennung des Aethers, nach Angaben von Berthelot entsteht hierbei Aethylhyperoxyd = $C_8H_{20}O_3$.[1])

Schönbein erwähnt in seinen zahlreichen Arbeiten über die Wirkungen des Sauerstoffs auf organische Materien häufig des Vorkommens von Wasserstoffhyperoxyd im Aether[2]), ebenso ist dasselbe dort auch von v. Babo[3]) und Kingzett[4]) beobachtet worden.

In allen Aetherproben, welche mir zur Verfügung standen, und die durch freiwillige Zersetzung oxydirend wirkende Substanz enthielten, ist es mir nicht gelungen, diese mit vollkommener Sicherheit als Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, die auf dasselbe hindeutenden Reactionen waren wenigstens immer theilweise auf das in Rede stehende Aetherproduct zurückzuführen, auch blieben die Versuche, aus demselben Wasserstoffhyperoxyd in irgend einer Weise darzustellen, immer erfolglos.

Schönbein sagt in einer seiner letzten Arbeiten[5]): »In Anbetracht der Verwickeltheit der chemischen Vorgänge, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinden, und der so verschiedenartigen dabei zum Vorschein kommenden Verbindungen, von denen die eine erwähntermaassen unter den Händen sich verändert, scheint mir eine genügende Erklärung dieses Vorganges mit allen denselben begleitenden Umständen eine der schwierigsten Aufgaben zu sein, welche die Chemie noch zu lösen hat etc.«

Vielleicht darf ich hoffen, durch vorstehenden Beitrag der Lösung dieser Aufgabe etwas näher getreten zu sein.

Hrn. Hofrath Dr. Fleck, welcher diese Arbeit im Laboratorium der chemischen Centralstelle gestattet, spreche ich hiermit verbindlichsten Dank aus.

Dresden, den 18. December 1885.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1881, 534.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 1866, 258, 282; 1868, 232.

[3]) Jahresber. d. Fortschr. d. Chem. 1864, 135.

[4]) Diese Berichte XIV, 248.

[5]) Journ. f. pr. Chem. 1868, 238, 239.

656. O. Doebner und W. v. Miller: Notiz über Nebenproducte des Chinaldins.

(Eingegangen am 24. December.)

Durch eine im letzten Hefte dieser Berichte (S. 3144) erschienene vorläufige Mittheilung des Hrn. Einhorn »über einen Aldehyd der Chinolinreihe« sehen wir uns zu der Bemerkung veranlasst, dass wir im Anschluss an frühere Versuche[1]) bereits vor einiger Zeit die höher siedenden Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Chinaldins auftreten, in Untersuchung genommen haben. Da Hr. Einhorn mit demselben Gegenstand beschäftigt ist, so erlauben wir uns zur Vermeidung von Collisionen bereits heute einige Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung mitzutheilen.

Das von uns verarbeitete Rohchinaldin war einerseits nach dem von uns früher beschriebenen Verfahren aus Anilin, Salzsäure und Paraldehyd dargestellt, andererseits war es uns von der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin gütigst zur Verfügung gestellt worden, welche dasselbe nach einem etwas modifizirten Verfahren aus denselben Materialien bereitet. Beide Producte gaben (qualitativ) dieselben Resultate.

Nachdem das Rohchinaldin mittelst salpetriger Säure in früher beschriebener Weise von Anilin, Monoäthylanilin und Tetrahydrochinaldin befreit war, wurde es fractionirt und ergab neben dem bei 240^0 siedenden Chinaldin stets höhere bis 290^0 siedende Fractionen. Die Analysen der aus verschiedenen Fractionen dargestellten krystallisirenden Platinsalze deuteten alsbald darauf hin, dass hier mehrere dem Chinaldin homologe Basen vorliegen. Obwohl dieselben noch nicht im Zustande der Reinheit isolirt sind, so weisen doch wiederholte Analysen des Platinsalzes der Fraction $270-280^0$ mit grosser Bestimmtheit auf ein Trimethylchinolin $C_{12}H_{13}N$ hin, welches sehr wahrscheinlich der Einwirkung von drei Molekülen Aldehyd auf Anilin seine Entstehung verdankt,

$$C_6H_7N + 3C_2H_4O = C_{12}H_{13}N + 3H_2O.$$

Die Analysen dieses Platinsalzes, welches aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln krystallisirt, entsprechen der Formel

$$(C_{12}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

Das lufttrockene Salz verliert bei 100^0 zwei Moleküle Krystallwasser.

Ber. für $(C_{12}H_{13}N, HCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	
Pt	24.74	24.72	24.76	pCt.
H_2O	4.54	5.03	5.04	»

[1]) Diese Berichte XVII, 1698.

Durch Oxydation der Base mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht eine in Wasser unlösliche Säure, deren Untersuchung im Gange ist.

Wir lassen es dahingestellt, ob und in welchen Beziehungen diese Basis zu dem von Hrn. Einhorn entdeckten Aldehyd steht, den wir nicht zu untersuchen beabsichtigen.

---

657. E. Börnstein und Al. Herzfeld: Ueber Oxydation der Lävulose.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Börnstein.)

Mit der Lävulose sind ebenso wie mit den anderen Zuckerarten bereits vielfach und nach verschiedenen Methoden Versuche angestellt worden, durch Oxydation eine Zerlegung dieser Kohlenhydrate zu erzielen, aus deren Ergebniss ein Rückschluss auf die Constitution der angewandten Verbindungen sich würde ziehen lassen. Nachdem schon vor längerer Zeit Hornemann[1]) die Lävulose durch Salpetersäure in Traubensäure übergeführt, wurde sie später von Hlasiwetz und Habermann[2]) durch Chlor und Silberoxyd in Glycolsäure, von Kiliani[3]) — ebenso wie das Inulin, aus dem sie dargestellt worden — wiederum durch Salpetersäure in Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure, Glycolsäure, und durch Brom in Verbindung mit Silberoxyd, resp. durch Silberoxyd allein nur in Glycolsäure zerlegt. Eine folgende Untersuchung durch Habermann und Hönig[4]), die das in der Fehling'schen Lösung wirksame Kupferoxyd sowohl in alkalischer, wie auch in neutraler Lösung anwandten, ergab eine Oxydation der Lävulose zu Ameisensäure, Glycolsäure und noch einer dritten, höher constituirten einbasischen Oxysäure, für deren Zusammensetzung die Analysen des von ihnen als unkrystallinisch beschriebenen Kalksalzes zwischen der Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, und der dieser zunächst stehenden sogenannten Erythroglucinsäure, $C_4H_8O_5$, eine sichere Entscheidung nicht zuliessen.

---

[1]) Journ. f. pract. Chemie 89, 300.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 130.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 205, 175.

[4]) Monatshefte f. Chem. III, 651.

Ausgehend von der Anschauung, dass bei allen diesen vorausgegangenen Versuchen der Hauptsache nach zu tiefgreifende Zersetzungen vor sich gegangen seien, und es möglich sein müsste, durch ein glatter wirkendes Reagens das Molekül der Lävulose nur an einem — dem durch engere Bindung des einen Sauerstoffatoms an Kohlenstoff leichter angreifbar gemachten — Punkte zu zerlegen und so zu einem Spaltungsproducte zu gelangen, welches, höher als die Glycolsäure constituirt, sich rein darstellen lassen würde, fanden wir in der Anwendung des rothen Quecksilberoxyds in Verbindung mit Barythydrat eine Methode, die dieser Forderung entsprach. Unsere Versuchsergebnisse damit sind folgende:

Eine wässrige Lösung des aus Inulin dargestellten Lävulosesyrups wurde mit Quecksilberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt; die Körper wirkten so auch bei Siedehitze nicht aufeinander, sobald aber auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Flüssigkeit gebracht wurde, schlug die rothe Farbe des Quecksilberoxyds sofort in die schwarze des Oxyduls um. So wurde mit abwechselndem Zusatze von Quecksilberoxyd und Barythydrat fortgefahren und von ersterem immer neue Mengen eingerührt, sobald die vorhandenen reducirt waren, von letzterem nur so viel, wie die Aufrechterhaltung der alkalischen Reaction gerade erforderte. Nach Gewicht ist dazu ungefähr das 10—12fache an Quecksilberoxyd nöthig, wie an krystallisirtem Barythydrat, während der Verdünnungsgrad sich als irrelevant erwies und einfach von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser zu ersetzen ist. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe der Lösung, die man abfiltrirte, mit Schwefelsäure vom Baryt befreite und wieder alkalisch machte, beim Kochen mit Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul mehr abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so filtrirt man von den ungelösten Massen von Quecksilberoxydul, die Baryumcarbonat und auch vielleicht etwas Baryumoxalat enthalten, ab, fällt mit Kohlensäure den Barytüberschuss aus, filtrirt, dampft zur Abscheidung des gelöst gebliebenen Baryumcarbonats ein und verdünnt dann neuerdings auf ein bestimmtes Volumen. In einem aliquoten Theile davon wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure der Baryumgehalt bestimmt, aus der ganzen Flüssigkeitsmenge mit titrirter Schwefelsäure alles Baryum genau ausgefällt und dann die filtrirte saure Lösung unter zeitweiligem Ersatze des fortgehenden Wassers destillirt, so lange das Destillat noch sauer reagirt. Als dieses mit Baryumcarbonat neutralisirt und eingeengt wurde, schied sich aus der Lösung alsbald ein in farblosen Säulchen krystallisirendes, wasserfreies Baryumsalz ab, dessen Metallgehalt von 60.02 pCt. Baryum es als ameisensaures Baryum (mit theoretisch 60.35 pCt. Baryum) erkennen liess.

Die von der Ameisensäure befreite Lösung wurde sehr häufig mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung der Destillation unter-

worfen; es hinterblieb ein hellbräunlicher, saurer Syrup, der Neigung zur Krystallisation zeigte. Das aus dieser Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat in wässriger Lösung erhaltene Kalksalz krystallisirte aus der mit Knochenkohle entfärbten concentrirten Lösung in Form von weissen Wärzchen, die nochmals umkrystallisirt und mit verdünntem Alkohol gewaschen bei der Analyse die für Wasser- und Calciumgehalt geforderten Zahlen des glycolsauren Kalks, $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$, gaben.

	Gefunden	Die Formel verlangt
H_2O	26.98	27.48 pCt.
Ca	14.90	15.27 »

Der bei weitem grösste Theil der Oxydationsproducte findet sich aber noch rückständig als nicht flüchtig und nicht durch Aether ausziehbar in der sauren Lösung. Durch Neutralisation derselben mit Calciumcarbonat erhält man das Kalksalz der noch allein vorhandenen dritten Säure und kann dasselbe durch wiederholte Behandlung seiner Lösung mit Knochenkohle auch ziemlich leicht entfärbt werden, doch wollte der beim Eindampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende gelbliche Syrup selbst bei langem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum nicht in feste Form übergehen. Als man jedoch die stark concentrirte Lösung mit viel absolutem Alkohol vermischte, schied sich eine zunächst noch weiche und gefärbte Masse aus, die durch Uebergiessen und Durcharbeiten mit neuen Mengen Alkohol fest und hart wurde, aber an der Luft auch sofort wieder Wasser anzog und zerfloss. Durch mehrfache Wiederholung dieser Behandlung, wobei die gefärbt ausfallenden ersten Antheile zu entfernen sind, erhält man das Salz schliesslich rein weiss, pulverig und von krystallinischer Structur. Es wurde so mit starkem Alkohol gewaschen, abgesaugt und nach ganz kurzem Verweilen an der Luft sofort zur Analyse abgewogen, da es sich zeigte, dass es nach mehrtägiger Aufbewahrung über Schwefelsäure zwar luftbeständig geworden war, aber auch einen Theil seines Krystallwassers eingebüsst hatte. Beim Erhitzen wird es schon unter 100^0 wasserfrei und bläht sich dabei zu spröden, hohlen Tröpfen auf, wenig über 100^0 tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Die Analysen gaben 18.05 und 18.63 pCt. Wasser und 10.44, 10.31, 9.59, 9.09 pCt. Calcium, während 18.85 pCt. Wasser und 10.47 pCt. Calcium sich nach der Formel $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ berechnen.

Eine Reihe von Kalkbestimmungen in dem entwässerten Salze verschiedener Darstellungen führte zu den Zahlen 11.57, 11.77, 11.79, 12.60, 12.26, 12.51, 13.10, 12.79, 12.14 pCt. Calcium statt der theoretisch geforderten Menge von 12.90 pCt. Calcium für $(C_4H_7O_5)_2Ca$.

Somit ist hier allein eine Trioxybuttersäure und keine Glycerinsäure entstanden, wie auch des weiteren durch die Untersuchung des Baryumsalzes bestätigt wurde, das durch Kochen der von Kalk befreiten Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum und Abscheidung nach der beim Kalksalz beschriebenen Methode in ganz ähnlicher Form und mit ähnlichen Eigenschaften wie dieses erhalten wurde. Es zeigte im entwässerten Zustande einen Gehalt von 33.50 pCt. Baryum statt der der Formel $(C_4H_7O_5)_2Ba$ entsprechenden 33.66 pCt. Baryum.

Die freie Säure, durch Eindampfen ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade erhalten, bildet einen auch bei langem Aufenthalte über Schwefelsäure nicht erstarrten, dickflüssigen Syrup; um möglichst festzustellen, ob in in ihr ein Hydroxylderivat der normalen oder der Isobuttersäure vorliege, wurde sie einem Reductionsversuche mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor unterworfen, wobei neben einer noch nicht sicher erkannten flüchtigen Säure ein lactonartiger Körper auftrat. Da nach Fittig's Studien über diese Körperklasse zu ihrer Bildung das Vorhandensein von 4 in gerader Linie mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen eine nothwendige Bedingung ist, dürfte schon dieser Umstand unsere Säure als die normale Trioxybuttersäure charakterisiren.

Die Lävulose, von der wir ausgegangen, ist somit durch die beschriebene Behandlung in zwei ungleiche Theile zerlegt worden, deren einem eine gerade Kohlenstoffkette von 4 Atomen, deren anderem eine solche von 2 Atomen zu Grunde liegt (während das Auftreten der Ameisensäure durch weitergegangene Zersetzung der Glycolsäure seine einfache Erklärung finden dürfte) und findet diese Zerlegung an der Stelle statt, wo sich das eine enger gebundene Sauerstoffatom befindet, dessen Vorhandensein sowohl aus der Zusammensetzung, als auch dem ganzen Verhalten der Lävulose zu folgern ist und durch die kürzlich von Kiliani[1]) ausgeführte Anlagerung von Blausäure an Lävulose von neuem erhärtet wurde. Ist dieselbe somit als ein Keton zu betrachten und ist Popow's[2]) Oxydationsregel auch als für sie giltig anzunehmen, wonach die charakteristische Kohlenoxydgruppe bei der Säurebildung an das kürzere der beiden Spaltungsstücke geht, so ergiebt sich hieraus die Formel $CH_2OH . CO . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2OH$ als einzig mit den Beobachtungen im Einklang stehend für die Constitution der Lävulose.

Mit eingehenderer Untersuchung der erhaltenen Trioxybuttersäure, insbesondere auch auf ihre Identität mit der schon durch Oxydation

[1]) Diese Berichte XVIII, 3066.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 161, 285.

des Erythrits mit Salpetersäure von Lamparter[1]) und mit Platinmohr von Sell[2]) erhaltenen Erythroglucinsäure, sowie der Ausdehnung der angewandten Oxydationsmethode auf ähnliche Körper sind wir beschäftigt.

Erwähnenswerth dürfte auch noch der Umstand sein, dass wir durch die vorwiegende Bildung der höher constituirten Säure bei obigen Versuchen zu einer erneuten Prüfung der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lävuloselösung geführt wurden, und dabei nach Entfernung der Ameisensäure und Glycolsäure das Vorhandensein ebenfalls einer höheren Säure nachweisen konnten, über deren Identität jedoch genügende Aufschlüsse noch ausstehen.

---

658. E. Börnstein: Ueber Oxydation des Glycerins in alkalischer Lösung und eine bequeme Methode zur Darstellung reiner Glycerinsäure.

(Eingegangen am 23. December.)

Die oben mitgetheilten Beobachtungen über Zerlegung der Lävulose durch Oxydation liessen es als eine wünschenswerthe Ergänzung erscheinen, zu untersuchen, in welcher Weise das dort angewandte Oxydationsmittel auf Verbindungen einwirken würde, deren gesammter Sauerstoff unzweifelhaft in Form von Hydroxylgruppen vorhanden ist. Dieser Bedingung wird Genüge geleistet durch die mehrwerthigen Alkohole und unter diesen bot sich das Glycerin als von allen am meisten geeignet dar. Als dasselbe daher einem Versuche der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Barythydrat unterworfen wurde, zeigte sich schon insofern sofort ein wesentlicher Unterschied von den bei der Lävulose beobachteten Erscheinungen, als jetzt eine Einwirkung überhaupt nur langsam und schwierig eintrat und auch wieder aufhörte, ohne sich auf die gesammte Menge des vorhandenen Materials zu erstrecken. Dabei entstand als einziges Product die durch einfache Sauerstoffzufuhr vom Glycerin, $C_3H_8O_3$, sich ableitende Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, die zu Grunde liegende Kohlenstoffkette blieb also intact, wie es auch den in voriger Mittheilung entwickelten Anschauungen entspricht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 134, 260.

[2]) Zeitschr. für Chemie 1866, 12.

Trägt man Quecksilberoxyd und Barythydrat in eine siedende wässrige Lösung von Glycerin ein, so geht eine Einwirkung erst vor sich, wenn die Flüssigkeit stark concentrirt und mit Barythydrat ungefähr gesättigt ist; man fährt mit der Zugabe des Quecksilberoxyds sowie des — dauernd in grossem Ueberschusse zu erhaltenden — Barythydrats fort, so lange ersteres noch verändert wird, filtrirt dann, fällt mit Kohlensäure und concentrirt auf dem Wasserbade. So erhält man einen dickflüssigen Rückstand, der durch Auswaschen mit starkem Alkohol von dem unangegriffen gebliebenen Glycerin zu befreien, auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und nach einer in einem aliquoten Theile ausgeführten Baryumbestimmung durch die erforderliche Schwefelsäuremenge zu zersetzen ist. So hinterbleibt eine Lösung von fast völlig reiner Glycerinsäure. Das aus derselben mit kohlensaurem Kalk erhaltene Kalksalz krystallisirt vielleicht nicht sofort beim ersten Eindampfen, jedoch ein bis zwei Mal aus der concentrirten Lösung mit starkem Alkohol gefällt und damit ausgewaschen ist es so rein, dass es nun aus einer mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzten wässrigen Lösung sich alsbald in Gruppen glänzender weisser Krystallblättchen ausscheidet.

So dargestellt ergab das lufttrockne Salz einen Gehalt von 12.77 pCt. Wasser und 14.21 pCt. Calcium; die Formel $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ fordert 12.58 pCt. Wasser und 13.99 pCt. Calcium.

In dem bei 130—140^0 getrockneten und dabei geschmolzenen Salze — welche Eigenschaft für dasselbe sehr charakteristisch ist — fanden sich 15.96 und 16.40 pCt. Calcium statt der für $(C_3H_5O_4)_2Ca$ erforderlichen 16.00 pCt. Calcium.

Die Ausbeute ist eine befriedigende, da man mit Leichtigkeit 45 pCt. des angewandten Glycerins an reiner Säure erzielen kann, so dass diese Methode ihrer Darstellung sich in allen den Fällen empfiehlt, wo es sich um Beschaffung kleinerer Mengen in kurzer Zeit handelt, und dann unbedingt den Vorzug vor der bisher allein üblichen Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure verdient, die bekanntlich sich nur langsam vollzieht, in ihrem Gelingen von äusseren Umständen abhängig ist und selbst im besten Falle zu kleineren Ausbeuten zu führen pflegt.

659. Alfred Rée: Zur Constitution der Monochlorphtalsäuren.

(Eingegangen am 25. December.)

In dem mir soeben zugegangenen Hefte No. 17 dieser Berichte findet sich eine Abhandlung von Ad. Claus und P. Fr. Müller: »Ueber β-Dichlornaphtochinon und die Constitution des ε-Dichlornaphtalins«, in welcher die Autoren sich auch über die Constitution der Monochlorphtalsäuren aussprechen. Ihre Mittheilung veranlasst mich, in Anschluss an meine Arbeit über Sulfophtalsäure, folgende Beobachtungen schon jetzt zu erwähnen.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht β-Sulfophtalsäure quantitativ in diejenige Chlorphtalsäure über, welche bei 148° schmilzt, und deren Anhydrid den Schmelzpunkt 96° zeigt Es ist dies dieselbe Chlorphtalsäure, welche Claus und Müller erhalten haben, und die von ihnen als β-Monochlorphtalsäure angesprochen wird. Claus und Müller folgern nämlich, dass im ε-Dichlornaphtalin, welches bei der Oxydation Monochlorphtalsäure bildet und sich auch in ein Bichlornaphtochinon verwandeln lässt, beide Chloratome sich in der β-Stellung befinden, indem sie, wie wohl wahrscheinlich, annehmen, dass dieses Bichlornaphtochinon ein α-Naphtochinon sei. Mir scheint dieser Schluss aber nur für dasjenige Chloratom beweisend zu sein, welches sich in demselben Kern mit den beiden Sauerstoffatomen befindet. Für das andere Chloratom bleibt aber die Stellung unentschieden, und lässt sich daher meiner Ansicht nach auch die Constitution der Monochlorphtalsäure nicht aus den von den genannten Chemikern mitgetheilten Thatsachen bestimmt herleiten.

Aus meinen Versuchen geht aber mit Sicherheit hervor, dass dieselbe in der That β-Chlorphtalsäure ist; sie entsteht ja durch Austausch von SO_3H gegen Cl aus derjenigen Sulfophtalsäure, welche β-Oxyphtalsäure liefert.

Damit ist selbstverständlich auch die Constitution der zweiten Monochlorphtalsäure gegeben.

Genf, Universitätslaboratorium.

660. W. v. Miller: Mittheilungen aus dem Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München.

(Eingegangen am 27. December.)

Die Annahme, dass der Bildung des Chinolins die des Acroleïns, der Bildung von Chinaldin die des Methylacroleïns vorhergehe, veranlasste O. Döbner und W. v. Miller, das Phenylacroleïn[1]) (Zimmtaldehyd) mit Anilin in Reaction zu bringen, ein Versuch, der die Synthese des α-Phenylchinolins zum Resultate hatte. Wenn nun auch bei der Darstellung des Phenylchinolins ein ungesättigter Aldehyd in Verwendung kam, so hat doch schon die Chinaldinsynthese, die mit gewöhnlichem Aldehyd, gemischt mit Anilin nnd concentrirter Salzsäure, ausgeführt wurde, gezeigt, dass die Condensation eines gesättigten Aldehyds zum Acroleïn einer höhern Kohlenstoffgruppe (hier des Methylacroleïns) und die Condensation dieses Acroleïns zum Chinaldinderivat in einer Phase verlaufen könne. So hat sich denn durch Versuche Kugler's[2]) auch ergeben, dass man beim Erhitzen von Propylaldehyd mit Anilin und concentrirter Salzsäure Aethylmethylchinolin erhält, eine Base, deren Entstehung die Bildung eines Aethylmethylacroleïns (wie es von Lieben und Zeisel[3]) zuerst dargestellt wurde) vorhergehen muss. So erhielten Döbner und v. Miller[4]) aus Oenanthol, Anilin und Salzsäure ein Hexylamylchinolin und es ist von diesen die Ansicht ausgesprochen worden, dass alle Aldehyde, welche die Gruppe CH_2 — CHO enthielten, also zur Acroleïnbildung befähigt sind, beim Erhitzen mit einem primären Amin und concentrirter Salzsäure ein Chinaldinderivat geben müssen. Zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht sind, wie im Nachfolgenden gezeigt werden soll, einige Aldehyde, welche obiger Bedingung genügen in den Bereich der Versuche gezogen worden, so der Normalbutylaldehyd und der Isovaleraldehyd nnd ferner sind statt des Anilins auch die isomeren Toluidine mit Propylaldehyd und concentrirter Salzsäure in Reaction gebracht worden.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1664.
[2]) Diese Berichte XVII, 1714.
[3]) Diese Berichte XVI, 786.
[4]) Diese Berichte XVII, 1719.

661. Myrtil Kahn: Condensation von Normalbutylaldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure.

(Eingegangen am 28. December.)

Darstellung des α-Normalpropyl-β-äthylchinolins.

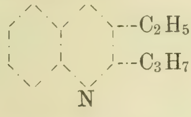
Zum Zwecke der Condensation von Normalbutylaldehyd mit Anilin bei Gegenwart von rauchender Salzsäure wurden 60 g Anilin (1 Molekül) mit 120 g rauchender Salzsäure gemischt und in den erkalteten Brei langsam 100 g Normalbutylaldehyd (etwas mehr als 2 Moleküle) eintropfen gelassen. Der Brei verwandelte sich allmählich unter starker Erwärmung in eine Flüssigkeit, die mit Wasser gekühlt wurde. Als aller Aldehyd eingetragen war, erhitzte ich noch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade. Auf diese Weise ergab sich eine honiggelbe, dickliche Flüssigkeit, die mit viel Wasser versetzt und dann von etwas Harz abfiltrirt wurde. Das Filtrat schied auf Zusatz von Natronlauge ein braungelbes Oel aus, das mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Nach mehrmaligem Fractioniren wurden hauptsächlich 2 Fractionen von 230—250° C. und von 280—300° erhalten.

Die Fraction 230—250° bestand, wie weiter unten berichtet werden wird, grösstentheils aus dem noch unbekannten *n*-Butylanilin.

Die Fraction 280—300° bildet das Hauptreactionsproduct und enthält das gesuchte α-Normalpropyl-β-äthylchinolin.

α-Normalpropyl-β-äthylchinolin,



$= C_{14}H_{17}N.$

Die reine Basis siedet bei 290—292°. So erhält man sie, wenn man das Rohöl in verdünnter, salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, die so entstandenen öligen Ausscheidungen wegnimmt und dann mit Natronlauge versetzt. Die hierbei sich ausscheidende Base wird nach dem Trocknen in ätherischer Lösung fractionirt.

Das α-Normalpropyl-β-äthylchinolin ist eine in reinem Zustande farblose Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, an Chinaldin erinnernden Geruch, die sich bei Zutritt von Licht und Luft bald dunkel färbt. In verdünnten Säuren ist sie leicht löslich unter Bildung der betreffenden Salze. Sie siedet bei einem Barometerstande von 720 mm unzersetzt bei 291° C., wird von salpetrigsaurem Natrium nicht angegriffen und ist in den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether u. s. w.,

leicht löslich. In Wasser fast unlöslich, lässt sie sich mit Wasserdämpfen ziemlich leicht übertreiben. Während die aus Propylaldehyd erhaltene Base, das α-Aethyl-β-methylchinolin, einen festen Körper vom Schmelzpunkt 56° darstellt [1]), wird das vollkommen trockene und absolut reine α-Normalpropyl-β-äthylchinolin selbst in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht fest.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	84.42	84.23	—	pCt.
H	8.54	9.02	—	»
N	7.04	—	7.64	»

Zur näheren Charakterisirung seien nachstehend einige Salze und Derivate beschrieben:

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{17}N . HCl + 2H_2O$. Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man die Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft und dann in wenig heissem Wasser löst. Bei längerem Stehen der wässerigen Lösung wird es in triklinen [2]), platten Tafeln erhalten. Schneller und zu schöneren Exemplaren kann man gelangen, wenn man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich dann nach einigem Stehen das Salz in prachtvoll glänzenden Krystallen an der Gefässwandung absetzt. In geringer Menge lässt sich das wasserfreie Salz in langen, glänzenden Nadeln sublimiren.

Bei der Wasser- und Chlorbestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

	Ber. für $C_{14}H_{17}N . HCl + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	13.26	12.84 pCt.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N . HCl$	Gefunden
Cl	15.07	14.96 pCt.

Salpetersaures Salz, $C_{14}H_{17}N . NO_3H + H_2O$. Uebergiesst man die Base mit mässig verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich unter Erwärmen in ein braungelbes Oel, das sich auf Zusatz von Wasser auflöst. Die noch überschüssige Salpetersäure wird nun durch vorsichtigen Zusatz von Base möglichst neutralisirt, worauf dann nach einiger Zeit der grösste Theil des Salzes in weissen Krystallnadeln ausfällt. In prächtigen, messbaren, oft zolllangen Krystallen erhält man das Salz beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder, wenn man die alkoholische Lösung vorsichtig mit Aether versetzt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1714.

[2]) Die Krystallbestimmungen verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. K. Haushofer.

Die Wasser- und Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

Ber. für $C_{14}H_{17}N . NO_3H + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.43	6.16 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{17}N . NO_3H + H_2O$		Gefunden
N	10.00	10.16 pCt.

Schwefelsaures Salz, $C_{14}H_{17}N . SO_4H_2$. Dieses wird erhalten, indem man die Base in Schwefelsäure löst, den Ueberschuss der Säure möglichst mit Base neutralisirt und auf dem Wasserbade eindampft. Beim Erkalten erstarrt die concentrirte Lösung zu einem Brei von concentrisch gruppirten Krystallnadeln, die ohne Krystallwasser krystallisiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

Ber. für $C_{14}H_{17}N . SO_4H_2$		Gefunden
SO_4H_2	33.00	33.22 pCt.

Wie Chinolin und Chinaldin bildet auch diese Base ein schön krystallisirendes Pikrat und Chromat.

Pikrinsaures Salz, $C_{14}H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dasselbe wird leicht erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure. Es krystallisirt in Form glänzender, gelber Blättchen, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in schön gelben Nadeln, aus heissem Alkohol in glitzernden Blättchen vom Schmelzpunkt 163° C. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel.

Ber. für $C_{14}H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	13.08	12.59 pCt.

Chromsaures Salz, $(C_{14}H_{17}N)_2 . Cr_2O_7H_2$. Dieses für Chinolinderivate so charakteristische Salz wird durch Vermischen einer salzsauren Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat in der Siedhitze als ein braunes Oel erhalten, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure kann man es leicht in prächtigen, langen orangegelben Nadeln erhalten, die, dem Licht und der Luft ausgesetzt, sich infolge oberflächlicher Zersetzung schwarz färben. Der Chromgehalt wurde durch Glühen des trocknen Salzes gefunden.

Ber. für $(C_{14}H_{17}N)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden
Cr_2O_3	24.79	24.60 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{17}N . HCl)_2PtCl_4$, erhält man durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer salzsauren Lösung der Base in Form gelber, in kaltem Wasser unlöslicher Nadeln, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder besser heissem salz-

säurehaltigen Alkohol in reinem Zustande erhalten lassen und kein Krystallwasser besitzen.

Ber. für $(C_{14}H_{17}N . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.09	23.95 pCt.

Jodmethylat, $C_{14}H_{17}N . JCH_3 + H_2O$. Zur Darstellung wird ein Gemisch der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur einige Stunden erhitzt. Der erhaltene Krystallbrei wird in Alkohol gelöst und mit Aether vorsichtig das Jodmethylat gefällt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Es krystallisirt mit 1 Molecül Wasser aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, die bei 172^0 zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Wasser- und Jodbestimmung lieferten folgende Resultate.

Ber. für $C_{14}H_{17}N . JCH_3 + H_2O$		Gefunden
H_2O	5.02	5.06 pCt.
J	35.38	35.17 »

Platindoppelsalz des Chlormethylats, $(C_{14}H_{17}N . CH_3Cl)_2PtCl_4$. Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Silber durch Salzsäure, so giebt das Filtrat hiervon auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz des Chlormethylats in Form prächtiger, orangegelber, oft dendritisch vereinigter Nadeln, die kein Krystallwasser besitzen.

Ber. für $(C_{14}H_{17}N . CH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	23.28	23.18 pCt.

Wie mit Platinchlorid, so giebt die Base $C_{14}H_{17}N$ auch mit anderen Metallsalzen, z. B. Quecksilberchlorid, schön krystallisirende Doppelsalze, die aber nicht näher untersucht wurden.

Anmerkung. Zur Darstellung dieses oben ausführlich beschriebenen Aethylpropylchinolins bedurfte ich grösserer Mengen von Normalbutylaldehyd. Ich bediente mich zur Gewinnung dieses immerhin kostbaren Präparates der von A. Lipp [1]) verbesserten Methode Lieben und Rossi's. Ich ersetzte indess die gläsernen Retorten sehr bald durch eine kupferne, welche ich ähnlich der ter Meerschen [2]) anfertigen liess. Dieselbe bestand aus einem flachen kupfernen Gefäss, auf das ein eiserner Deckel mit einer Asbestverdichtung luftdicht aufgeschraubt werden konnte. Der eiserne Deckel hatte in der Mitte einen ebenfalls eisernen Röhrenansatz, in den ein gebogenes

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 354.

[2]) Diese Berichte IX, 844.

Glasrohr gekittet war, das in einen Kühler mündete. So war es leicht möglich, innerhalb einer Stuude 100 g Gemisch buttersauren und ameisensauren Kalks auf einmal zu destilliren, ohne dass es überdies eines Zusatzes von Eisenfeilspähnen bedurft hätte. Aus 1 Kilo Gemisch erhielt ich etwa 200 g Rohbutylaldehyd. Derselbe wurde, nachdem er von einer kleinen Wasserschicht abgehoben war, fraktionirt und der bis 150° übergehende Theil mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium versetzt, bis keine Erwärmung mehr stattfand.

Hierbei hat Lipp auch bei starker Abkühlung und Concentration keine Krystalle der Sulfitverbindung erhalten können, wie es bei den meisten anderen Aldehyden ja der Fall ist. Mir ist es indess einmal gelungen, die Sulfitverbindung in schönen weissen Krystalleu zu bekommen. Sie stellt weisse, fettglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Krystallblättchen dar.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_4H_8O \cdot SO_3HNa = C_4H_9SO_4Na$	I.	II.
Na	13.1	13.5	13.1

Später wiederholte Versuche, abermals zu einer festen Sulfitverbindung zu gelangen, schlugen fehl. Ich hatte diese Resultate bereits erhalten, als W. Juslin[1]) ebenfalls über eine krystallisirte Natriumbisulfitverbindung des Normalbutylaldehyds berichtete.

Normalbutylanilin, $C_6H_5NH \cdot C_4H_9$. Wie erwähnt, wurde neben der Chinolinbase auch eine Fraction von 230—250° erhalten, die sich in der Folge als Normalbutylanilin erwies. Durch Fractioniren liess sich indess die Basis nicht rein erhalten, vielmehr geschah dies mit Hülfe der Nitrosoverbindung. Das Rohöl wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium zugesetzt, als noch eine Trübung entstand. Am nächsten Tage hatte sich am Boden des Gefässes ein schweres gelbes Oel, das Nitrosamin des Butylanilins, angesammelt. Es wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, um überschüssige Säure zu entfernen, und nach dem Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade die Nitrosoverbindung mit Wasserdampf überdestillirt, wobei ziemlich leicht ein gelbes Oel überging, während ein anderer Theil (vielleicht die Nitrosoverbindung des Tetrahydrochinolinderivates) zurückblieb. Das gelbe Oel wurde abgehoben und in der fünffachen Menge Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt, hierauf ein grosser Ueberschuss von Zinkstaub (ebenfalls die fünffache Menge) in kleinen Portionen zugegeben, bis die Lösung fast farblos

[1]) Diese Berichte XVII, 2505.

war; dann wurde von dem unangegriffenen Zinkkuchen abgegossen, mit Wasser verdünnt, filtrirt und nach Abscheidung des Zinks mit Natronlauge das *n*-Butylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde es mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen in ätherischer Lösung destillirt, wobei fast alles bei 234—237° überging.

Das Normalbutylanilin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, in den üblichen Lösungsmitteln und verdünnten Säuren leicht löslich. Es siedet unter 720 mm Druck bei 235° C., ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und hat in verdünntem Zustande einen angenehmen, schwach an Butter erinnernden Geruch. Durch Oxydationsmittel, wie chromsaures Kalium, wird es zerstört, wobei der charakteristische Geruch von Butylaldehyd und Buttersäure auftritt:

	Berechnet für $C_{10}H_{15}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.54	80.76	—	pCt.
H	10.06	10.33	—	»
N	9.40	—	9.72	»

Es charakterisirt sich durch die Bildung eines Nitrosoderivats als secundäres Amin und füllt in der Reihe der monoalkylirten Aniline mit normalem Alkoholradical eine bemerkenswerthe Lücke aus. Von diesen sind jetzt bekannt.

das	Methylanilin	vom	Siedepunkt	191°
»	Aethylanilin	»	»	204°
»	*n*-Propylanilin [1])	»	»	214°
»	*n*-Butylanilin	»	»	235°.

Das *n*-Butylanilin giebt mit Platinchlorid eine braune Ausscheidung, die sich stetig unter Dunklerfärbung zersetzt. Mit Pikrinsäure bildet es ein braunes, öliges Pikrat. Dagegen giebt es mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure schön krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche Salze, von denen nur das

Salzsaure Salz, $C_6H_5NH . C_4H_9 . HCl$, genauer untersucht wurde. Dasselbe krystallisirt ohne Krystallwasser und wird erhalten, indem man das Butylanilin in Salzsäure löst, auf dem Wasserbade einengt und die concentrirte Lösung in einer offenen Schale erkalten und langsam verdunsten lässt, wobei es in schönen, weissen Krystallnadeln anschiesst. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und lässt sich in geringer Menge sublimiren.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 909.

Ber. für $C_6H_5NH . C_4H_9 . HCl$		Gefunden
Cl	19.13	19.11 pCt.

Das salpetersaure Salz ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und zersetzt sich beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft unter Bildung brauner Schmieren.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in feinen, luftbeständigen weissen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Nitrosamin des *n*-Butylanilins, $C_6H_5N<^{C_4H_9}_{NO}$. Es ist eine in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, gelbe Flüssigkeit, welche die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise zeigt und sich an der Luft nach einiger Zeit dunkelgrün bis schwarz färbt. Ihre Darstellung wurde bereits beschrieben. Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, wurde dasselbe nach dem Trocknen in ätherischer Lösung und Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade, in eine luftleere Glocke über Schwefelsäure gebracht, um die letzten, hartnäckig anhaftenden Spuren von Aether zu entfernen.

Berechnet für $C_6H_5N<^{C_4H_9}_{NO} = C_{10}H_{14}N_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.41	67.02	—	pCt.
H	7.86	7.89	—	»
N	15.73	—	16.36	»
O	9.00	—	—	»

Acetyl-*n*-Butylanilin, $C_6H_5N<^{C_4H_9}_{C_2H_3O}$, wird erhalten, wenn man die Base mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden kocht. Das Acetylderivat ist eine farblose, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte 273—275° unter einem Drucke von 718 mm.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO$		Gefunden
N	8.38	7.99 pCt.

Das Auftreten von *n*-Butylanilin neben Aethylpropylchinolin war zu erwarten und lässt sich in derselben Weise erklären, wie die Bildung von Aethylanilin[1]) bei der Darstellung von Chinaldin. Ob der bei der Reaction auftretende Wasserstoff ausserdem noch auch, wie dort, zur Bildung von Hydrochinolinderivaten verwendet wird, konnte ich vorläufig noch nicht entscheiden.

---

[1]) Diese Berichte XVII. 1698.

Oxydation des α-Normalpropyl-β-Aethylchinolins.

Kugler[1]) hat bei der Oxydation von α-Aethyl-β-Methylchinolin mit Chromsäure eine β-Methylchinolincarbonsäure erhalten; es ist demnach die Seitenkette in der α-Stellung bis zum Carboxyl abgebaut worden. Wenn sich die von mir erhaltene Basis ebenso verhielt, so musste ich eine β-Aethylchinolincarbonsäure erhalten und es war dann ein weiterer Anhaltspunkt für die von mir der Basis vindicirte Formel gegeben. Die Oxydation nahm ich mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung vor und musste dabei jeden Ueberschuss an Chromsäure vermeiden, um gute Ausbeuten zu bekommen. In weiterer Linie ist die Ausbeute wesentlich abhängig von der Reinheit der Base, indem geringe Mengen von Unreinigkeiten oder Spuren von Hydroverbindungen jene bedeutend herabdrücken. Die Verhältnisse bei der Darstellung des Oxydationsgemisches waren folgende:

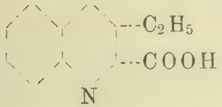
10 g ganz reine Base werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung nach und nach unter häufigem Umschwenken zu einem in einem Literkolben befindlichen Gemisch von 35 g Chromsäure, 60 g concentrirter Schwefelsäure und 250 g Wasser gegeben und mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Chromsäure reducirt ist, die Lösung also die rein grüne Färbung der Chromoxydsalze angenommen hat. Ist dieser Fall eingetreten, so verdünnt man mit Wasser auf etwa 2 Liter, erhitzt zum Kochen und fügt dann so lange verdünntes wässriges Ammoniak hinzu, bis alles Chrom als Chromhydroxyd gefällt ist, filtrirt heiss und kocht den Chromhydroxydniederschlag mehrere Male mit heissem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade eingeengt, bis sich eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt und dann erkalten gelassen, wobei sich der grösste Theil der freien Säure in weissen Flocken, die unter dem Mikroskop sich als aus Nadeln bestehend zeigen, ausscheidet: jedenfalls hat sich beim längeren Eindampfen das zuerst gebildete Ammoniaksalz der Säure dissociirt. Die Säure wird zur völligen Trennung von etwa mitauskrystallisirtem schwefelsauren Ammoniak aus Alkohol umkrystallisirt. Die noch in Lösung befindliche Säure gewinnt man am besten mittelst des in Wasser unlöslichen Kupfersalzes, indem man das Filtrat von der Säure mit Kupfersulfatlösung versetzt und das ausgefallene hellgrüne Kupfersalz nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus 10 g Base wurden im günstigsten Falle 3 g rohe Säure erhalten. Aus dem Chromhydroxydniederschlag lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf circa 2 g unveränderte Base zurückgewinnen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1715.

β-Aethyl-α-Chinolincarbonsäure
(β-Aethylchinaldinsäure),


$= C_{12}H_{11}NO_2.$

Die so erhaltene Säure bildet mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen und krystallisirt daraus in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist schwierig in Aether, leichter in Wasser, namentlich in heissem löslich und kann daraus bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure in glänzenden Krystallnadeln erhalten werden, die ½ Mol. Krystallwasser zurückhalten und bei 148° C. unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Auch aus heissem Benzol kann sie gut umkrystallisirt werden.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	68.57	68.03	68.33	—	pCt.
H	5.71	6.32	6.22	—	»
N	6.67	—	—	6.21	»
O	19.05	—	—	—	»

Die Analyse bestätigt demnach die Annahme einer Aethylchinolincarbonsäure.

Die Säure färbt Lakmuspapier roth und bildet sowohl mit Alkalien wie mit Säuren Salze.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Das pikrinsaure Salz ist in Wasser uud kaltem Alkohol schwer löslich, bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 153° C.

Das Kupfersalz, $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$, wird in Form eines schön blaugrünen Pulvers erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist, wenn man die wässrige Lösung der Säure oder deren Ammoniaksalz in der Hitze mit concentrirter Kupfersulfatlösung fällt und den Niederschlag mit heissem Wasser und Alkohol wäscht, oder indem man eine Lösung der Säure oder eines Salzes derselben in Alkohol mit alkoholischer Kupferchloridlösung mischt, wobei sich das Kupfersalz besonders schön als hellblaues, mikrokrystallinisches Pulver ausscheidet.

	Ber. für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$	Gefunden
CuO	17.13	17.00 pCt.

Das Silbersalz wird als weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber. Lässt man die heiss gesättigte alkoholische Lösung dieses Salzes erkalten, so gesteht das Ganze zu einem gallertartigen,

sehr voluminösen Brei, der sich indess unter einem guten Mikroskop als Gemenge feiner Krystallnadeln erwies.

Anmerkung. Es sei hier noch erwähnt, dass unter noch nicht ermittelten Umständen eine zweite Säure sich bildete, die bei 300° noch nicht schmilzt, in Wasser vollständig unlöslich ist, sich aber leicht in Alkalien und Ammoniak und in der Hitze auch in kohlensauren Alkalien auflöst. Aus diesen selbst sehr verdünnten Lösungen wird sie durch Säuren, auch Essigsäure, in Form filziger, äusserst feiner Nädelchen abgeschieden, die aus Alkohol in farblosen Nadeln umkrystallisirt werden können. Leider war die geringe Menge (circa ein halbes Decigramm) nicht genügend zur Analyse.

Trockene Destillation der β-Aethyl-α-Chinolincarbonsäure.

Von ganz besonderem Interesse war mir die Destillation dieser Säure, da sie, wenn hierbei Kohlensäureabspaltung eintrat, das von A. Baeyer und Jackson[1]) zuerst dargestellte und von C. Riedel[2]) später zu β-Benzochinolincarbonsäure oxydirte β-Aethylchinolin liefern musste. Jene Forscher haben wegen der geringen ihnen zu Gebote stehenden Menge, ausser einer Analyse des Platindoppelsalzes, nichts Näheres über diese Base angeben können. Ich war in der Lage, sowohl eine Analyse der freien Base wie deren Siedepunktsbestimmung auszuführen.

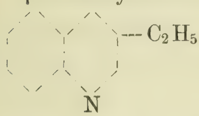
Circa 3 g reine Säure wurden in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt. Die Säure schmilzt sehr bald und zersetzt sich auch sofort unter starkem Aufschäumen, so dass man, um Uebersteigen zu vermeiden, das Feuer entfernen muss. Sobald die Masse ruhiger fliesst, erhitzt man stärker, worauf zuerst ein hellgelbes Oel überdestillirt. Seine Menge betrug circa 1.5 g. Färbt sich das Destillat dunkler und wird zähflüssiger, so wechselt man die Vorlage. So wurden noch geringe Mengen eines dicklich braunen Oeles erhalten, und in der Retorte blieb ein schwarzer, kohliger Rückstand. Das gelbe, ölige Destillat, das gesuchte Aethylchinolin darstellend, wurde mit Aether versetzt, mit einigen Stückchen Aetzkali getrocknet und in einem Destillirkölbchen, nach vorsichtigem Abtreiben des Aethers, langsam destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 263—266° über, einen geringen harzigen Rückstand im Kölbchen zurücklassend.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 115.

[2]) Diese Berichte XVI, 1609.

β-Aethylchinolin,



$= C_{11}H_{11}N.$

So dargestellt ist das β-Aethylchinolin eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch nicht unangenehm ist und schwach an den des Chinolins erinnert. Es siedet unter 718 mm bei 265° C. und ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze leicht löslich.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	84.07	83.77	—	pCt.
H	7.01	7.43	—	»
N	8.91	—	8.58	»

Die Angaben von Baeyer und Jackson über das Platindoppelsalz des β-Aethylchinolins, $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, kann ich bestätigen. Es wird in schönen gelben Nadeln erhalten, die an der Luft ihren Glanz verlieren und matt werden und sich leicht aus verdünnter Salzsäure in schön orangegelben Nadeln, die zu Krystallbüscheln vereinigt sind, umkrystallisiren lassen. Eine Platinbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

	Ber. für $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.88	26.42 pCt.

Das Pikrat des β-Aethylchinolins wurde durch Zusatz von wässriger Pikrinsäure zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung des β-Aethylchinolins erhalten, wobei es nach einiger Zeit in prachtvoll schimmernden, gelben, feinen Nadeln auskrystallisirte, die abfiltrirt und getrocknet den Schmelzpunkt 163° C. zeigten. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus.

Es ist wohl zweifellos, dass diese Basis identisch ist mit dem von Baeyer und Jackson[1]) erhaltenen β-Aethylchinolin. Es spricht dafür nicht allein die Gleichheit des Platindoppelsalzes, sondern noch mehr die Analogie in der Darstellung dieser Base mit dem von Kugler erhaltenen β-Methylchinolin[2]).

Als letzte entscheidende Stütze für diese Annahme der Constitution wäre freilich die Oxydation des Aethylchinolins mit Chromsäure gewesen, wobei ich die Riedel'sche[3]) β-Benzochinolincarbonsäure hätte erhalten müssen. Leider aber hat das Material zu dieser Oxydation nicht mehr ausgereicht, und muss ich die Ausführung dieses Versuches der nächsten Zeit vorbehalten.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 115.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1640.

[3]) Diese Berichte XVI, 1609.

Anhang.

Da mir zufällig Isobutylaldehyd zur Disposition stand, so versuchte ich auch dessen Einwirkung auf Anilin und Salzsäure, obwohl nach der Theorie von Döbner und v. Miller ein Chinolinderivat nicht entstehen konnte, da ja dieser Aldehyd die zur Acroleïnbildung nöthige Gruppe $-CH_2-CHO$ nicht besass. Der Versuch hat die Ansicht von Döbner und v. Miller bestätigt. Von vornherein war er nicht uninteressant, da Fossek[1]) aus Isobutylaldehyd, nach dem Verfahren, wie es Lieben und Zeisel[2]) für Propylaldehyd anwandten, einen durch Zusammentritt zweier Moleküle Isobutylaldehyd entstehenden ungesättigten Aldehyd erhalten hat. Derselbe ist aber keineswegs ein Derivat des Acroleïns; Fossek selbst konnte bis jetzt noch keine Constitutionsformel dafür aufstellen und auch meine eigenen Versuche, die ich mit dem eigens zu diesem Zwecke dargestellten Aldehyd Fossek's anstellte, erwiesen sich als erfolglos, indem derselbe, das Anilin grösstentheils unverändert lassend, fast vollständig verharzte.

Bei der Einwirkung des Isobutylaldehyds auf Anilin entstand ein gelblich weisses, vollständig amorphes Product von basischem Charakter, das jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Mit Chloranil in alkoholischer Lösung erwärmt, färbt sich diese Lösung tiefblau. Versetzt man eine sehr verdünnte salzsaure Lösung dieser Base mit einer Spur unterchlorigsaurer Natronlösung, so entsteht eine rosarothe Färbung, die durch überschüssiges unterchlorigsaures Natron verschwindet. Weder Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure noch sonst ein Oxydationsmittel bringen diese Reaction hervor.

Beim Destilliren der Base mit Chlorzink entsteht ein öliges Destillat vom Siedepunkt 280—300°, welches ein schön krystallisirendes Pikrat, Chromat und Platindoppelsalz gab. Eine weitere Fractionirung dieses Destillats ergab eine Fraction 295—300°, die zu weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 51° C. erstarrte. Die nähere Untersuchung dieser Basis steht noch aus.

[1]) Wiener Monatsh. 1881, 614.

[2]) Wiener Monatsh. 1883, 10.

662. Joh. Spady: Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin und concentrirter Salzsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Das Verfahren, welches bei der Condensation des Isovaleraldehyds mit Anilin in Anwendung kam, ist dasselbe, welches O. Doebner und W. v. Miller bei der Condensation des Acetaldehyds mit Anilin[1]) in Anwendung brachten.

Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, von dem abgeschiedenen Harze abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren scheidet sich das Rohproduct in zwei Theile:

1. eine Fraction von 242—252° und
2. eine von 292—296°.

Beide Fractionen sind Basen, welche sich in den meisten verdünnten Säuren leicht lösen, und mit denselben schön krystallisirende Salze gegeben.

Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung kurz angegeben[2]), ist die Fraction, 292—296°, das gesuchte α-Isobutyl-β-isopropylchinolin. Die zweite Fraction, 242—250°, hat sich bei genauer Untersuchung als Isoamylanilin erwiesen.

α-Isobutyl-β-isopropylchinolin, $C_{16}H_{21}N$.

Durch fractionirte Destillation ist die Base von Isoamylanilin nicht ganz rein zu erhalten, wohl aber mit Hülfe ihrer Pikrinsäure-Verbindung, aus der man sie wieder mit der berechneten Menge Aetznatron frei machen kann. Die Pikrinsäure-Verbindung ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, während das Pikrat des Isoamylanilins in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Die aus der Pikrinsäure-Verbindung wieder frei gemachte und gereinigte Base besitzt einen angenehmen, etwas an Chinaldin erinnernden Geruch; sie ist flüssig und erstarrt noch nicht bei — 15°, bei welcher Temperatur sie jedoch ganz zähflüssig wird. Sie siedet genau bei 295—296° (uncorr. Barom. 709 mm)[3]); mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2465.

[2]) Diese Berichte XVII, 1712.

[3]) Bei Destillation kleinerer Mengen glaubte ich den Siedepunkt bei 293—294° gefunden zu haben.

Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Mit Salzsäure und Schwefelsäure giebt sie schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze; die Salze mit Salpetersäure, Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platinchloriddoppelsalz sind in Wasser schwer löslich.

Die Base ist stark hygroskopisch. Bezüglich der Analyse derselben verweise ich auf meine vorläufige Mittheilung, diese Berichte Bd. XVII, p. 1718.

Von den Salzen der Base wurden folgende dargestellt und näher untersucht:

Das salpetersaure Salz, $C_{16}H_{21}N . HNO_3 + H_2O$, ist sehr charakteristisch. Versucht man die Base in Salpetersäure zu lösen, so scheint es, als ob dieselbe in dieser Säure unlöslich wäre; man bemerkt auf der Oberfläche der Säure Oeltropfen, welche sich äusserlich von der Base durchaus nicht unterscheiden. Hebt man das Oel ab und stellt es über concentrirte Schwefelsäure, so erstarrt dasselbe nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Noch schneller tritt die Krystallisation ein, wenn man die Base mit wenig Salpetersäure übergiesst und dann mit Wasser versetzt; in der Zeit von einigen Minuten erstarrt das Oel zu einer weissen, krystallinischen Masse. Das Salz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt es in derben Nadeln, welche oft zu fächerartigen Blättchen zusammenwachsen und die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N . HNO_3 + H_2O$ besitzen. Bei der Analyse ergaben dieselben:

Berechnet für $C_{16}H_{21}N . HNO_3 + H_2O$		Gefunden I.	II.	
N	9.06	9.20	—	pCt.
H_2O	5.84	—	5.72	»

Das saure, schwefelsaure Salz, $C_{16}H_{21}N . H_2SO_4$, ist schwer krystallisirt zu erhalten. Am besten erhält man es, wenn man die Base vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure löst, mit Wasser etwas verdünnt und über concentrirter Schwefelsäure langsam verdunsten lässt. Das Salz scheidet sich in säulenförmigen, wasserfreien Krystallen des triklinen Systems aus, welche meistens zu einem Klumpen zusammenwachsen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Ber. für $C_{16}H_{21}N . H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	30.15	30.21 pCt.

Das salzsaure Salz, $C_{16}H_{21}N . HCl + H_2O$, erhält man, wenn man die Base vorsichtig mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis die ganze Masse erstarrt, dann in heissem Wasser löst; beim Erkalten

scheidet sich das Salz in messbaren, prismatischen, dem triklinen[1]) System angehörenden Blättchen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser geht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 95° C. weg.

Berechnet für $C_{16}H_{21}N.HCl + H_2O$		Gefunden I.	II.	
Cl	12.58	12.55	—	pCt.
H_2O	6.39	—	6.34	»

Um sicher zu sein, dass der Gewichtsverlust beim Trocknen auch wirklich Wasser und nicht etwa Salzsäure sei, wurde von der Portion, mit welcher die Wasserbestimmung ausgeführt wurde, eine Chlorbestimmung gemacht.

Ber. für $C_{16}H_{21}N.HCl$		Gefunden
Cl	13.44	13.35 pCt.

Das Salz zersetzt sich schon durch kaltes Wasser unter milchiger Trübung.

Das chromsaure Salz, $(C_{16}H_{21}N)_2H_2Cr_2O_7$, konnte nur aus ganz reiner Base erhalten werden. Ist die Base noch durch Amylanilin, wenn auch nur von Spuren verunreinigt, so scheidet sich das Chromat der Base als zähe, harzige Masse aus, welche auch nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirt; ist die Base dagegen rein, so scheidet sich das Chromat zwar anfangs als zähes Oel ab, erstarrt aber bald krystallinisch. Aus heissem Wasser fällt es in orangefarbenen, langen Nadeln, die sich aus stark gesättigter Lösung zu Büscheln, ähnlich der Chromsäure selbst, vereinigen. Das Salz ist frei von Krystallwasser. Bei einer Chromoxydbestimmung ergab sich:

Ber. für $(C_{16}H_{21}N)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden
Cr_2O_3	22.71	22.85 pCt.

In kaltem Wasser und verdünnter kalter Schwefelsäure ist das Chromat so gut wie unlöslich; in kochendem Wasser wie in kochender verdünnter Schwefelsäure ist die Löslichkeit etwas grösser.

Jodmethylat, $C_{16}H_{21}N.JCH_3$. Erhitzt man ein Molekül Isobutylisopropylchinolin mit einem Molekül Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden auf 100°, so erstarrt das Gemisch zu einer hellgelben, krystallinischen Masse. Aus Alkoholäther fällt es in feinen, gelben Nadeln aus, welche die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N.JCH_3 + H_2O$ haben.

Berechnet für $C_{16}H_{21}N.JCH_3 + H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
J	32.82	32.52	32.48	—	pCt.
H_2O	4.64	—	—	5.84	»

[1]) Die Krystallbestimmungen, durch Hrn. Prof. Dr. Haushofer ausgeführt, werden in Groth's Zeitschrift für Krystallographie beschrieben.

Von dem bei 110^0 getrockneten Jodmethylat wurde noch eine Jodbestimmung ausgeführt, durch directe Fällung der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber.

	Ber. für $C_{16}H_{21}N . JCH_3$	Gefunden
J	34.41	34.61 pCt.

Das Jodmethylat ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser; in kaltem Wasser schwerer, in Aether unlöslich. Die wasserhaltigen Krystalle zersetzen sich bei 180^0.

Das Platinchloridsalz, $(C_{16}H_{21}N . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, wurde aus dem Filtrat, welches bei der Jodbestimmung im Jodmethylat erhalten wurde, dargestellt.

Nachdem von dem Jodsilber abfiltrirt war, wurde das überschüssige Silber durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure entfernt, von dem Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Auf Zusatz von Platinchlorid scheidet sich ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, nach einer Platinbestimmung zu urtheilen, die Zusammensetzung $(C_{16}H_{21}N . CH_3Cl)_2 PtCl_4$ hat.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.81	21.98 pCt.

Dieses Salz ist schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt es in schönen, gelbrothen, triklinen Prismen.

Isoamylanilin.

Bei der Darstellung des α-Isobutyl-β-isopropylchinolins, hat sich, wie oben erwähnt, eine Fraction vom Siedepunkt 242—250^0 ergeben, welche als Isoamylanilin erkannt wurde. Das Auftreten dieser Base hat nach den Forschungen von O. Doebner und W. v. Miller[1]), welche bei der Darstellung des Chinaldins als Nebenproduct Aethylanilin nachwiesen, nichts Befremdendes. Es erklärt sich durch den bei der Reaction entstehenden Wasserstoff, der den Aldehyd zu Alkohol reducirt, welcher dann bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasseraustritt mit Anilin sich condensirt.

1. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO + H_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2CH_2.OH.$
2. $C_6H_5NH\underline{H + HO}|CH_2 . CH_2 . CH . (CH_3)_2$
$$= C_6H_5NH{-}{-}CH_2 . CH_2 . CH . (CH_3)_2.$$

Ein Amylanilin, welches Beilstein als Isoamylanilin betrachtet, ist schon von A. W. Hofmann[2]) aus Bromamyl und Anilin dargestellt worden; dasselbe stimmt indessen in seinen Eigenschaften nicht ganz mit meiner Base überein.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1698.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 74, 153.

Nach wiederholtem Fractioniren wurde der Siedepunkt der Base bei 242—244° constant. Die freie Base ist ein farbloses Oel mit angenehmem, aromatischem Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; erstarrt nicht in einem Kältegemisch aus Eis und Chlornatrium. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{17}N$		Gefunden I.	II.	
C	80.98	80.71	—	pCt.
H	10.43	10.32	—	»
N	8.59	—	9.01	»

Dieses Isoamylanilin ist in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich; die Salze dieser Säuren sind in Wasser ebenfalls leicht löslich. Die oxalsaure und salpetersaure Verbindung ist in Wasser schwer löslich; beim Lösen der Base in diesen Säuren schwimmen die Salze als Oel oben auf der Flüssigkeit. Das oxalsaure Salz löst sich nicht einmal beim Erwärmen in Wasser; das salpetersaure Salz dagegen löst sich in heissem Wasser, wird indessen auf Zusatz von Salpetersäure bald unter Ausscheidung eines grünen Harzes zerstört.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als salbenartige Masse aus, welche, bevor sie erstarrt, schwarz wird.

Das Pikrat scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung als rothgelbes Oel ab.

Das salzsaure Salz, $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$. Zu dem gut abgekühlten Amylanilin wurde concentrirte Salzsäure so lange zugegeben, bis die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung in warzenförmig gruppirten, wasserfreien Prismen.

Ber. für $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	66.20	66.53	—	—	—	pCt.
H	9.03	9.56	—	—	—	»
N	7.02	—	7.08	—	—	»
Cl	17.75	—	—	17.76	17.74	»

Um den Charakter dieser Base als einer secundären festzustellen, wurde versucht, eine Acetylverbindung und ein Nitrosoderivat darzustellen.

Acetylamylanilin. 4 g Base wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Das Reactionsproduct, vorsichtig fractionirt, liefert eine Flüssigkeit, die constant bei 278° siedete (Bar. 720 mm). Dieselbe ist un-

löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{16}N.COCH_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.10	75.64	—	pCt.
H	9.27	9.27	—	»
N	6.83	—	6.77	»

Nitrosoamylanilin. 6 g Amylanilin wurden in 9 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 40 g Wasser gelöst; zu dieser Lösung, welche auf 0° abgekühlt war, wurden langsam unter kräftigem Umschütteln 3 g salpetrigsaures Natron in wässeriger Lösung zugesetzt. Es schied sich ein Oel aus, das, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mit Wasserdampf destillirt wurde. Die so gereinigte Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$	Gefunden
N	14.59	14.60 pCt.

Die Substanz giebt die Liebermann'sche Reaction, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser und verdünnten Säuren. Nach all' Diesem ist nicht zu bezweifeln, dass die Base, welche als Nebenproduct bei der Einwirkung des Valeraldehyds auf Anilin und concentrirter Salzsäure entsteht, wirklich Isoamylanilin ist.

In der folgenden Tabelle stelle ich das eben beschriebene Isoamylanilin dem Isoamylanilin gegenüber, welches A. W. Hofmann beschrieben hat.

Isoamylanilin von A. W. Hofmann, erhalten aus Bromamyl und Anilin.	Isoamylanilin, erhalten als Nebenproduct bei der Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin und concentrirte Salzsäure.
Siedepunkt der Base 258° C.,	Siedepunkt der Base 242 — 244° C. (uncorr.),
das Platinchloridsalz scheidet sich als gelbe Masse von salbenartiger Consistenz, welche nur langsam und nachdem sich ein Theil bereits zersetzt hat, krystallisirt,	das Platinchloriddoppelsalz ist schwer löslich in Wasser, scheidet sich als gelbes, dickes Oel ab, welches sich schneller beim Kochen zersetzt,
die Amylbase bildet schöne, ziemlich unlösliche Salze mit	die Amylbase bildet ein schönes, sehr leicht lösliches Salz mit
Chlorwasserstoffsäure,	Chlorwasserstoffsäure,
mit Oxalsäure.	mit Oxalsäure dagegen ein in Wasser ziemlich unlösliches.

Oxydation des α-Isobutyl-β-isopropylchinolins mit Chromsäure.

Der von mir als α-Isobutyl-β-isopropylchinolin bezeichneten Base konnte man diese Constitution vermöge ihrer Synthese mit grosser Wahrscheinlichkeit zuschreiben. Der Beweis hierfür wurde in der nachfolgenden Oxydation erbracht.

Es lag in meiner Absicht, durch vorsichtige Oxydation des Isobutylisopropylchinolins zu einer Isopropylchinolincarbonsäure zu kommen, oder zu einer Chinolindicarbonsäure.

Nach den schönen Resultaten, welche bei der Oxydation des Cincholepidins[1]), Chinaldins[2]), β-Aethylchinolins[3]), α-Aethyl-β-methylchinolins[4]) etc. mit Chromsäure erhalten wurden, konnte in der Wahl des Oxydationsmittels kein Zweifel herrschen.

Das Verfahren, welches bei der Oxydation des Isobutylisopropylchinolins in Anwendung kam, war dem Verfahren, welches Doebner und v. Miller[5]) bei der Oxydation des Chinaldins in Anwendung brachten, ganz analog. Wie bei der Oxydation des Chinaldins, erhält man auch bei dieser Base nur dann gute Resultate, wenn ein grosser Ueberschuss von Chromsäure genommen wird[6]).

10 g Base wurden in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und hierzu eine Lösung von 75 g Chromsäure in 114 g concentrirter Schwefelsäure und 228 g Wasser zugesetzt. Sodann wurde das Gemisch 4—5 Tage auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Chromsäure reducirt war. Die Oxydationsmasse wird, nach vollständiger Reduction der Chromsäure, mit Wasser verdünnt und erkalten gelassen. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Carbonsäure in farblosen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als prismatische Blättchen erscheinen. Die ausgeschiedene Säure wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem wässerigem Alkohol erhält man sie in vollster Reinheit.

Die Ausbeute an Säure ist annehmbar; aus 10 g reiner Base erhielt ich 2 g reine Säure und etwa 2 g unveränderte Base konnte aus dem Chromoxyd durch Ausschütteln mit Aether zurückgewonnen werden.

Die so erhaltene Säure ist in verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ziemlich leicht löslich, in letzteren Säuren leichter als in Kalilauge; dagegen ist sie in kalter verdünnter Schwefel-

---

[1]) Weidel, Monatsschr. f. Chem. III, 79.

[2]) O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVI, 2472.

[3]) Riedel, diese Berichte XVI, 1613.

[4]) O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVII, 1714.

[5]) Diese Berichte XVI, 2472.

[6]) Diese Berichte XVI, 2472.

säure so gut wie unlöslich, in kochender etwas löslich. In heisser Sodalösung löst sie sich sehr leicht. Sie ist fast unlöslich in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht dagegen in heissem Alkohol. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt sie in prismatischen, farblosen, wasserfreien Blättchen, welche bei 188—189° (uncorr.) unter spurenweiser Zersetzung schmelzen; für sich im Reagenzrohr erhitzt, schmilzt sie und sublimirt dann anscheinend unzersetzt; erhitzt man aber längere Zeit, so sieht man doch, dass theilweise Zersetzung eintritt; mit Aetzkalk erhitzt tritt ein chinolinartiger Geruch auf. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	72.56	72.67	72.65	—	pCt.
H	6.05	5.59	5.65	—	»
N	6.51	—	—	6.52	»

Die Analyse zeigt demnach Zahlen, welche einer Isopropylchinolincarbonsäure zukommen.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH=C-CH(CH_3)_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ N=C-COOH \end{array}\right. .$$

Da die Säure nur schwach saure und basische Eigenschaften hat, so sind auch deren Salze schwer zu erhalten, insofern sie durch Wasser leicht zersetzt werden. Leicht sind das Silberdoppelsalz, $C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2 . HNO_3$, und das Platinchloriddoppelsalz,

$$(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4,$$

zu erhalten.

Das Silberdoppelsalz, $C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2 . NO_3H$, fällt als flockiger Niederschlag, welcher aus mikroskopischen, feinen Nädelchen besteht, aus. Das Salz ist schwer löslich in verdünnter Salpetersäure und wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt; bei längerem Liegen am Licht wird dasselbe schwarz. Die Analyse des mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschenen Salzes stimmte auf die oben angegebene Zusammensetzung:

Berechnet für $C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2.HNO_3$		Gefunden I.	II.	
N	7.00	7.58	—	pCt.
Ag	17.95	—	17.40	»

Ein Silbersalz von analoger Zusammensetzung wie das eben beschriebene giebt auch die Chinaldinsäure[1]).

Das Platinchloridsalz fällt aus heisser, salzsaurer Lösung durch Platinchlorid in orangefarbenen, wasserfreien, prismatischen

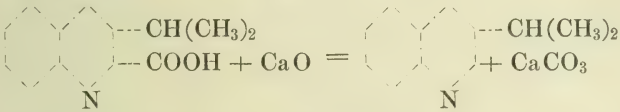
[1]) O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVI, 2472.

Krystallen. Das Salz ist in kalter und heisser Salzsäure schwer löslich; durch Wasser wird es in Säure und Platinchlorid zersetzt.

Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	23.19	23.41 pCt.

Destillation der β-Isopropyl-α-Chinolincarbonsäure mit Aetzkalk.

Durch Abspaltung von Kohlensäure mit Aetzkalk hoffte ich zu dem β-Isopropylchinolin zu gelangen:



Die Zersetzung verlief indess nach einer ganz anderen Richtung und ich bekam als Reactionsproduct Chinolin und Dichinolyl.

1 Theil Isopropylchinolincarbonsäure wurde mit 4 Theilen schwach gelöschten Kalks innig gemischt, und aus einer Retorte destillirt, es ging ein Oel über, welches im Halse der Retorte und in der Vorlage zum Theil erstarrte. Das Destillationsproduct wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet, und ein Theil des Aethers verdampft; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, während im Aether noch ein Oel gelöst blieb. Die Krystalle zeigten nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen bei 100^0 einen Schmelzpunkt von 188^0. Dieser, der Säure zukommende Schmelzpunkt veranlasste mich, die ganze Krystallmenge noch einmal mit Natronkalk gemischt aus einer Glasretorte zu destilliren: es setzte sich an den Wänden der Vorlage und im Halse der Retorte wieder ein schönes, weisses krystallinisches Sublimat ab, welches von Oel nicht mehr durchsetzt war und der Schmelzpunkt stieg durch weitere Reinigung auf 192^0 C.

Dichinolyl. Diese bei 192^0 schmelzende Basis gab die Zahlen eines Dichinolyls. Sie ist leicht löslich in verdünnter kalter Salzsäure, aus welcher sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt; unlöslich in Wasser; fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und schwer löslich in Aether. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in seideglänzenden, wasserfreien Nadeln.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	84.38	84.56	—	pCt.
H	4.68	5.34	—	»
N	10.94	—	11.35	»

Das Platinchloriddoppelsalz der Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Aus verdünnter und concentrirter Salzsäure wird es als in Wasser und Salzsäure unlöslicher, körniger, gelber Niederschlag erhalten.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2(HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	29.25	29.81 pCt.

Dieses Dichinolyl scheint, so weit sich nach den vorliegenden Untersuchungen urtheilen lässt, mit dem Dichinolyl von Weidel [1]) aus Cinchoninsäure und dem aus Chinolin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240—250° [2]) erhaltenen identisch zu sein; dasselbe schmilzt nach Weidel bei 192° und nach Japp und Graham [2]) bei 191°.

Ausser dem festen, krystallinischen Destillationsproducte wurde, wie oben erwähnt, aus der ätherischen Lösung noch ein basisches Oel erhalten, welches den charakteristischen Chinolingeruch besitzt und sich nach genauer Untersuchung auch wirklich als Chinolin auswies. Es ging beim Fractioniren fast vollständig bei 234—236° über. Da die procentuale Zusammensetzung des Chinolins und des Isopropylchinolins am stärksten im Stickstoffgehalte differiren, so wurde eine Stickstoffbestimmung der Base ausgeführt.

	Berechnet für C_9H_7N	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden
N	10.89	8.19	10.30 pCt.
	Chinolin.	Isopropylchinolin.	

Zu weiterem Vergleich wurde das für das Chinolin charakteristische Platinchloridsalz der Base dargestellt. Krystallform und Wassergehalt ergaben sich wie erwartet.

Eine Platin- und Wasserbestimmung gab:

	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
H_2O	5.13	5.38	—	pCt.
Pt	27.67	—	27.71	»

Ueber concentrirter Schwefelsäure getrocknet:

	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	29.16	29.05 pCt.

Die Destillation der Säure mit Aetzkalk ist demnach anders verlaufen als ich erwartet hatte. Es war nicht nur die Carboxylgruppe, sondern auch die Isopropylgruppe abgespalten worden und einerseits Chinolin, andererseits Dichinolyl entstanden. Diese leichte Abspaltung der Alkylseitenkette durch Aetzkalk ist höchst merkwürdig und findet nicht statt, wenn statt des Carboxyls noch die Isobutylgruppe

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 2, 501.

[2]) Japp und Graham, Soc. 39, 173.

angelagert ist. Ich habe α-Isobutyl-β-isopropylchinolin über Aetzkalk, ohne die mindeste Zersetzung wahrzunehmen, destilliren können.

Die von mir beabsichtigte Zersetzung der Säure und Gewinnung des β-Isopropylchinolins, erreichte ich endlich durch Destillation der Säure für sich.

Destillation der β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure für sich.

Die getrocknete Säure wurde in einer kleinen Glasretorte einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Entwickelung der Kohlensäure aufgehört hatte und dann die geschmolzene Masse überdestillirt. Das Destillat war ein gelbes Oel, welchem jedoch Krystalle beigemengt waren, die bald als unveränderte Säure erkannt wurden. Eine Analyse des Chlorplatinats setzte dies ausser allem Zweifel (Gefunden 23.26 pCt., berechnet 23.19 pCt.). Das Hauptproduct der Destillation war indess ein Oel und erwies sich bei der Untersuchung als das gesuchte:

β-Isopropylchinolin $C_{12}H_{13}N$.

Die Reinigung wurde in der Weise vorgenommen, dass ich das Destillat in möglichst wenig trockenem Aether aufnahm, wobei die unverändert übergegangene Säure zurückbleibt; nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Base vorsichtig fractionirt; der grösste Theil ging bei 275—280° über (Bar. 715 mm). Der Siedepunkt konnte nicht genau ermittelt werden, da mir zu wenig Base zur Verfügung stand. Sie ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und erstarrt in einem Kältegemisch zu einer farblosen, krystallinischen Masse, welche erst über + 10° langsam schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Säuren giebt sie schön krystallisirende Salze. Charakteristisch ist das salzsaure Salz, welches sehr leicht in feinen Nadeln aus wenig kalter verdünnter Salzsäure krystallisirt.

Analysirt wurde das Platinchloriddoppelsalz, Pikrinsalz und das chromsaure Salz.

Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben, wasserfreien, feinen Nädelchen aus. Es ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, wässrigem Alkohol und in verdünnter Salzsäure. — Die Analyse ergab:

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	II.	
C	38.36	38.51	—	pCt.
H	3.73	3.61	—	»
Pt	25.88	—	26.00	»

Das pikrinsaure Salz $C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$ wird erhalten, wenn man zu einer kochenden alkoholischen Lösung des Isopropylchinolins eine heisse, kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung setzt. Das Salz krystallisirt in feinen, langen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N	14.00	14.31 pCt.

Chromsaures Salz $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von doppelchromsaurem Kali, so scheidet sich das Chromat derselben als ein zähes Oel aus, welches nach kurzer Zeit erstarrt; beim Kochen mit viel Wasser löst es sich auf und scheidet sich dann beim Erkalten in breiten, goldgelben Nadeln aus, die sich an der Luft unter Zersetzung schwarz färben. Eine Chromoxydbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

	Ber. für $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$	Gefunden
Cr_2O_3	27.27	27.48 pCt.

Das Salz ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser und verdünnter Schwefelsäure.

---

663. Kurt Harz: Ueber die aus Propylaldehyd und den drei isomeren Toluidinen entstehenden Chinolinabkömmlinge.

(Eingegangen am 27. December.)

F. H. Kugler[1]) hat Propylaldehyd mit Anilin und concentrirter Salzsäure in Reaction gebracht und dabei α-Aethyl-β-methylchinolin erhalten. Es erschien nicht uninteressant statt des Anilins die 3 isomeren Toluidine in Reaction zu bringen, denn man konnte die Resultate der Oxydation der so gewonnenen Toluchinolinderivate nicht voraussehen. Es ergab sich die Frage, ob der Sauerstoff zuerst die Seitenkette im Pyridinkern oder diejenige im Benzolkern angreifen würde.

α-Aethyl-β-methyl-p-toluchinolin, $C_{13}H_{15}N(1.4)$.

Zur Darstellung dieser Base werden 50 g p-Toluidin mit 90 g concentrirter Salzsäure vermischt, die sich erwärmende Masse mit Wasser gekühlt und langsam unter fortgesetzter Kühlung 60 g Propyl-

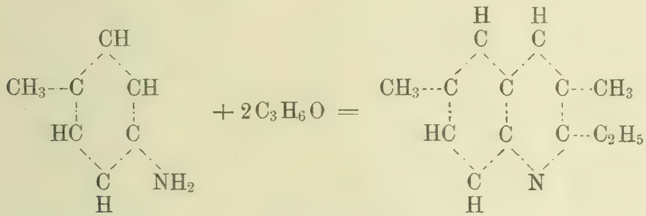
---

[1]) Diese Berichte XVII, 1714.

aldehyd zugesetzt. Man lässt 1/4 Stunde in kaltem Wasser stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Mit Wasser verdünnt und mit Kali versetzt scheidet die Lösung ein gelbes Oel ab, das in Salzsäure gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt und erhitzt wurde, um unangegriffenes Toluidin und Hydrobasen zu zerstören. Zum Filtrat wurde Kali gegeben, die ausgefällte Base mit Aether aufgenommen, mit $CaCl_2$ getrocknet und fractionirt. Das Destillat (Ausbeute 32 g) erstarrt zu strahligen weissen Krystallen des rhombischen Systems [1]) die aus Petroläther umkrystallisirt wurden.

	Ber. für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	84.28	84.03	84.58	—	—	—	pCt.
H	8.14	8.40	8.33	—	—	—	»
N	7.58	—	—	7.96	7.76	7.37	»

Da der Process offenbar analog wie bei der Bildung des Aethylmethylchinolins [2]) verlaufen ist, so ergiebt sich folgende Gleichung:



p-Toluidin Propylaldehyd Condensirte Base $+ 2H_2O + H_2$.

Die gereinigte Base schmilzt bei 54° und siedet (bei 720 mm Bar.) bei 287—288°. Sie ist schneeweiss und besitzt einen schwachen eigenthümlichen Chinaldingeruch. Ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Leicht löslich ist sie in Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{15}N . HCl$, durch Abdunsten der Base mit Salzsäure erhalten, bildet einen dicken Syrup, der erst nach längerem Stehen zum Krystallisiren zu bringen ist.

Das Sulfat, das Nitrat und das Bromhydrat sind sämmtlich leicht löslich in Wasser. Das Bromhydrat bildet feine weisse seideglänzende Nadeln.

---

[1]) Sämmtliche Krystallbestimmungen verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Haushofer, und werden die Resultate in Groth's Zeitschrift für Krystallogr. veröffentlicht.

[2]) l. c.

Das Jodhydrat stellt lange farblose Nadeln dar, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. An der Luft bräunt es sich bald unter Zersetzung.

Das Chromat krystallisirt in rothen sehr schwer löslichen Nadeln.

Das Pikrat, $C_{13}H_{15}N . C_6H_2OH(NO_2)_3$, erhalten durch Vermischen einer verdünnten Lösung des Chlorhydrates und Pikrinsäure in Wasser bildet kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 177°.

Berechnet für $C_{13}H_{15}N . C_6H_2OH(NO_2)_3$		Gefunden
C	55.07	55.29 pCt.
H	4.35	4.50 »

Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{15}N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in plattgedrückten orangerothen Nadeln.

Berechnet für $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.41	4.43 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.98	24.49 pCt.

Jodmethylat, $C_{13}H_{15}N . JCH_3 + H_2O$. Erwärmt man die Lösung der Base mit etwas überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 90—100°, so erstarrt der Inhalt zu gelben Nadeln, die aus Wasser umkrystallisirt in monoklinen honiggelben Nadeln ausfallen; Schmelzpunkt 218° unter stürmischer Gasentwickelung. Die Krystalle enthalten Wasser, das bei 100° entweicht.

Ber. für $C_{13}H_{15}N . JCH_3 + H_2O$		Gefunden
H_2O	5.22	4.99 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{15}N . JCH_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	51.37	51.17	—	pCt.
H	5.51	5.79	—	»
J	38.84	—	38.65	»

Kalilauge zersetzt das Jodmethylat. Es scheiden sich gelbe ölige Tröpfchen ab, die bald erstarren. Der gelbe Körper schmilzt bei 75—76°, ist jedoch so veränderlich, dass es bisher nicht gelang, ihn analysenrein darzustellen. Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung sämmtliches Jod als Jodsilber und ich habe so die Jodbestimmung ausgeführt.

Die dem Jodmethylat entsprechende Chlorverbindung, $C_{13}H_{15}N . ClCH_3$, bildet farblose wasserlösliche Nadeln, die mit Platinchlorid sich zu einem orangerothen Doppelsalz, $(C_{13}H_{15}N . ClCH_3)_2PtCl_4$, vereinigen.

Berechnet für $(C_{13}H_{15}N \,.\, ClCH_3)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.07	24.24 pCt.

Jodäthylat, $C_{13}H_{15}N \,.\, JC_2H_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Die Jodäthylverbindung, ebenso wie das Methylat durch Erhitzen der Base im geschlossenen Rohre mit Jodäthyl dargestellt, bildet ein Conglomerat von kleinen gelben glitzernden Kryställchen. Es ist in Wasser leichter löslich als die Methylverbindung. Beim Trocknen nimmt ebenfalls die Intensität der gelben Färbung zu. Bei 112—114° schmilzt der Körper zu einer rothen Flüssigkeit.

Ein Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4 + H_2O$, wurde dargestellt durch Zusatz von Kali zur Lösung des Jodäthylates in Wasser, Aufnehmen der in Freiheit gesetzten Base in Aether, Lösen des Aetherrückstandes in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid. Beim Concentriren der Lösung schieden sich glänzende Kryställchen ab.

Berechnet für $(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4 + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.14	1.90 pCt.

Berechnet für $(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	23.65	24.19 pCt.

Reduction der Base.

5 g Base wurden mit Zinn und concentrirter Salzsäure in grossem Ueberschuss 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so dass sich während der ganzen Zeit reichlich Wasserstoff entwickelte. Die Lösung wurde dann entzinnt, nach dem Uebersättigen mit Alkali mit Aether ausgeschüttelt und das restirende Oel der Fractionirung unterworfen, wodurch 2 g einer farblosen, nicht erstarrenden Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen vom Siedepunkt 285—286° erhalten wurden. Der Körper stellt das Tetrahydroproduct, $C_{13}H_{19}N$, dar.

Ber. für $C_{13}H_{19}N$		Gefunden
C	82.50	82.73 pCt.
H	10.07	9.87 »

Während die Base $C_{13}H_{15}N$ mit den gewöhnlichen Mineralsäuren in Wasser sehr leicht lösliche Salze erzeugt, unterscheidet sich die Hydrobase scharf dadurch, dass ihr Chlorhydrat in kaltem Wasser und kalter Salzsäure schwer löslich ist. In Form dieses Salzes wird sie auch zweckmässig von etwaigen Beimengungen unveränderter Base $C_{13}H_{15}N$ befreit.

Das Chlorhydrat bildet farblose strahlig gruppirte Nadeln.

Das Chloroplatinat $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ lässt sich in braunen Krystallblättchen erhalten.

Ber. für $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.37	4.38 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.67	24.25 pCt.

Die Nitrosoverbindung $C_{13}H_{18}NNO$ entsteht durch Zusatz von salpetrigsaurem Alkali zur Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes in Salzsäure. Es fällt ein rothes Oel aus, das in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers als zähe, langsam krystallinisch werdende Masse gewonnen wurde. Mit Wasserdampf ist sie nur äusserst schwerflüchtig. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensive blaugrüne Färbung. Der Körper wurde in Form des zähen Oeles analysirt.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O$		Gefunden
N	12.84	13.46 pCt.

Das Methylderivat der Hydrobase, $C_{13}H_{18}NCH_3$, bildet sich beim Erhitzen der Hydrobase mit Jodmethyl auf 100°. Die so gebildeten gelben Krystalle wurden in Wasser gelöst. Das mit Alkali abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Oel versiedete bei 275—280°. Es ist gelblich gefärbt und besitzt einen schwachen Methylamingeruch.

Ber. für $C_{13}H_{18}NCN_3$		Gefunden
C	82.75	82.39 pCt.
H	10.35	9.97 «

Das Choroplatinat $(C_{13}H_{18}NCH_3)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$ krystallisirt in Nadeln.

Ber. für $(C_{13}H_{18}NCH_3)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.22	3.65 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{18}NCH_3)_2PtCl_6H_2$		Gefunden
Pt	23.83	23.91 pCt.

Bromirungsversuche.

4.5 g Base wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, in eine Schale gegeben und dazu die molekulare Menge Brom (4 g), ebenfalls in viel Schwefelkohlenstoff gelöst, gegossen. Die Flüssigkeit erwärmte sich schwach, und nach kurzer Zeit begannen sich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90—91° abzuscheiden. Dieselben lassen sich nicht ohne starke Zersetzung umkrystallisiren. Sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen entwickeln sie nach dem völligen Verdunsten desselben auch in der Kälte stetig etwas Brom. Ein Auftreten von Bromwasserstoff ist bei der Reaction nicht zu bemerken.

Entweder werden nun die zwei Bromatome direct addirt, oder ein Atom Brom tritt an die Stelle eines Wasserstoffatomes in den

Chinolinkörper ein und die sich hierbei bildende Bromwasserstoffsäure wird von der entstandenen Monobrombase unter Bildung eines Salzes aufgenommen.

Die Analyse weist auf eine Dibromverbindung hin, obwohl die analytischen Zahlen bei der Zersetzlichkeit der Substanz nur annähernd mit der Theorie übereinstimmten.

Kocht man das Bromproduct mit Wasser oder Kalilauge, so wird unter Bromabscheidung die ursprüngliche Base regenerirt. Aehnliche unbeständige Dibromadditionsproducte wurden in neuerer Zeit vielfach beobachtet [1]).

Einige Gramm dieses Bromürs erhitzte ich im Oelbad etwa 10 Minuten auf 130°. Die Masse schmolz zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, wobei eine unbedeutende Gasentwickelung stattfand. Dann wurde mit viel Benzol versetzt und etwas aufgekocht; der grösste Theil blieb ungelöst und setzte sich auf dem Boden des Gefässes als rothgelbes Oel ab, das zu einer gelbweissen krystallinischen Masse erstarrte. Während des Erwärmens entwich sehr viel Bromwasserstoff mit Spuren von Brom. Das Benzol wurde abgegossen, der Rückstand in wenig heissem Alkohol gelöst und vorsichtig tropfenweise solange Wasser zugesetzt, als die Flüssigkeit in der Hitze noch klar blieb, worauf beim Erkalten schneeweisse Nadeln sich ausschieden. Dieselben sind ein Dibromsubstitutionsproduct, $C_{13}H_{13}Br_2N$. Der Körper ist leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, schwer löslich in Ligroïn und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 143—144° ohne Zersetzung; bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein. In kalten verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz unlöslich, beim Erwärmen löst sie sich unter Bildung der entsprechenden Salze, die beim Erkalten in weissen Nadeln krystallisiren, jedoch nicht sehr beständig sind. Mit Platinchlorid entsteht in wässriger Lösung kein Doppelsalz. Das Bromür ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für $C_{13}H_{13}Br_2N$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	45.48	45.22	—	pCt.
H	3.78	4.12	—	»
Br	46.56	—	46.97	»

Sulfosäure, $C_{13}H_{14}NSO_3H$.

5 g Base wurden in 30 g rauchender Schwefelsäure (20 pCt. Anhydrid enthaltend) gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen und so nach

[1]) Compt. rend. 95, 85; Bull. Soc. Chim. 38, 124; diese Berichte XVII, 1818 etc.

längerem Stehen in der Kälte eine ansehnliche Krystallisation erhalten. Den noch gelösten Rest der Sulfosäure gewann ich durch genaues Ausfällen der mit Wasser sehr verdünnten Lösung mit Chlorbaryum und Verdampfen des Filtrates.

Die Sulfosäure ist unlöslich in starkem Alkohol und kann so aus wässeriger Lösung abgeschieden werden. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem, aus welchem sie sich bequem umkrystallisiren lässt. Beim raschen Abkühlen der concentrirten wässerigen Lösung fällt sie in weissen seideglänzenden Schuppen aus, beim langsamen Erkaltenlassen einer verdünnteren Lösung lassen sich durchsichtige gelbliche dicke Krystalle des rhombischen Systems gewinnen, die bei 290° noch nicht schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{14}NSO_3H$		Gefunden
S	12.07	12.01 pCt.

Das Barytsalz, $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in weisslichen zusammengewachsenen Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösen.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.63	2.33 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	20.60	19.95 pCt.

Das Barytsalz wurde dargestellt durch Auflösen vom Baryumcarbonat in einer heissen wässerigen Lösung der Sulfosäure.

Das Bleisalz, $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Pb + 2C_{13}H_{14}NSO_3H + 6H_2O$, wurde in gleicher Weise durch Auflösen von Bleicarbonat erhalten. Es bildet gelbliche in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_4H_2Pb + 6H_2O$		Gefunden
H_2O	7.86	7.84 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_4H_2Pb$		Gefunden
Pb	16.36	16.44 pCt.

Hydroxyverbindung, $C_{13}H_{14}NOH$.

Sie bildet sich beim Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali. Die Sulfosäure wird gut pulverisirt und unter stetem Umrühren in ungefähr die 6fache Menge Kali eingetragen, das mit wenig Wasser zuvor zum Schmelzen erhitzt worden war. Ich setzte das Erhitzen so lange fort, bis die Schmelze eine grünlichbraune Färbung angenommen hatte und eine starke Entwickelung chinaldinartiger Dämpfe auftrat. Die Ausbeute ist ganz gut. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach übersättigt und von ungelöstem Harz filtrirt. Die klare Lösung versetzte ich mit Soda im Ueberschuss und schüttelte mit Aether aus. Das hinterbleibende grün gefärbte Oel erstarrte

nach einiger Zeit. Die Substanz versiedete bei 312—316° und bildet dann farblose bei 45° schmelzende Krystalle.

Ber. für $C_{13}H_{14}NOH$		Gefunden
C	77.64	77.02 pCt.
H	7.41	7.60 «

Die Verbindung löst sich in Säuren und Basen auf unter Bildung meist leicht löslicher Salze.

Das Kalisalz ist in starker, kalter Kalilauge schwer löslich, leichter in heisser und krystallisirt daraus beim Erkalten in schimmernden, farblosen Krystallblättchen, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

Mononitroderivat, $C_{13}H_{14}N . NO_2$.

Dasselbe wurde erhalten durch Eintragen von 5 g Base in ein mit kaltem Wasser gekühltes Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 30 g concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung wird in Wasser gegossen und mit Soda versetzt, wodurch der Körper sich abscheidet. Aus Chloroform, worin er sehr leicht löslich ist, krystallisirt er in dicken, stark verwachsenen Krystallen. Schwerer löst er sich in Aether, und aus einer Mischung von Aether mit Chloroform gewinnt man ihn in schwach gelb gefärbten Krystallen des triklinen Systems. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°. In fein vertheiltem Zustande zeigt er die Neigung, sich bläulichgrün zu färben. Mit Wasserdampf ist er kaum flüchtig. In siedendem Wasser löst er sich in Spuren auf und beim Erkalten entsteht eine schwache, milchige Trübung.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N . NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.82	67.59	—	pCt.
H	6.10	6.62	—	»
N	12.18	—	12.35	»

Die Substanz zeigt noch stark basische Eigenschaften.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser. Es bildet dendritisch-strahlige, hellgelbe Krystalle.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{14}N . NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, bildet kurze, dicke, rothgelbe Kryställchen, die in heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem löslich sind. Das Krystallwasser entweicht bei 100° nur sehr langsam.

Berechnet für $(C_{13}H_{14}N . NO_2)_2 . PtCl_6H_2 + 2H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
Pt	21.45	21.64	—	pCt.
H_2O	3.98	—	4.45	»

Berechnet für $(C_{13}H_{14}N . NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt	22.35	22.69 pCt.

In den Mutterlaugen der aus Chloroform-Aether gereinigten Substanz findet sich, wie die Beobachtungen bei der Amidirung ergeben haben, noch ein weiteres Nitroproduct, aber in so geringer Menge, dass eine genauere Untersuchung desselben bisher nicht möglich war.

Wenn man die in das Nitrirungsgemisch eingetragene Base mit ersterem mehrere Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen lässt, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser noch ein drittes nur mehr sehr schwach basisches Product ab, dessen Analyse auf eine Dinitroverbindung deutet.

Amidokörper, $C_{13}H_{14}N . NH_2$.

Das Mononitroproduct wurde in heisser, saurer Zinnchlorürlösung aufgelöst und kurze Zeit am Rückflusskühler zur Vervollständigung der Reaction gekocht. Die mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, das intensiv gelbroth gefärbte Filtrat mit Kali übersättigt und die Amidobase durch Ausschütteln mit viel Aether gewonnen.

In Alkohol ist die Base sehr leicht löslich, schwieriger in Ligroïn und Aether. Aus ersterem krystallisirt es in Blättchen, aus Aether in bräunlichen Prismen und aus Ligroïn in flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 148—149°. Die mit etwas Aether versetzte alkoholische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten schwach gelblichbraun gefärbte Täfelchen des monoklinen Systems ab.

Ber. für $C_{13}H_{14}N . NH_2$		Gefunden
N	14.00	13.90 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich in Wasser sehr leicht mit stark gelbrother Farbe. Die aus der sauren Lösung sich abscheidenden Krystalle sind fast farblos; in concentrirter Salzsäure sind sie schwer löslich. Bei 100° zerfallen sie zu einem hochrothen Pulver, das dem Chlorgehalt nach ein anderthalbfach saures Salz, $2 C_{13}H_{14}N . NH_2 . 3 HCl$, zu sein scheint.

Das Nitrat und Sulfat sind ebenfalls leicht in Wasser löslich und bilden gelbroth gefärbte Lösungen.

Platinchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrates einen braunrothen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen weiter zersetzt.

Oxydation.

Mit Chromsäure bildet die Base ein sehr beständiges Salz. Erwärmt man jedoch das Chromat mit verdünnter Schwefelsäure, so wirkt die Chromsäure oxydirend.

In einem Literkolben wurden 60 g concentrirte Schwefelsäure mit 450 g Wasser verdünnt, 24 g Base darin gelöst und nach dem Zusatze von 30 g Chromsäure auf das Wasserbad gesetzt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen ist die Oxydation vollendet. Man schüttelt mit Aether aus, wodurch eine geringe Menge eines im Nachfolgenden beschriebenen aldehydartigen Körpers, $C_{13}H_{13}NO$, erhalten wird, giesst dann die grüne Lösung in sehr viel Wasser und scheidet mit Ammoniak das Chrom aus der Lösung ab zugleich mit der Gesammtmenge der Base, die der Oxydation entgangen ist und mit Alkohol oder Aether leicht ausgezogen werden kann. Da letztere aus Salzlösungen sich häufig ölig abscheidet, so setzt man ein kleines Kryställchen der reinen Base zu, wodurch sie sofort erstarrt. Man decantirt und saugt das Chromoxyd mit der Pumpe ab. Das Filtrat wird mit der berechneten Menge Aetzkali gekocht, bis alles Ammoniak verjagt ist, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und so weit eingeengt, dass beim Erkalten der grösste Theil des Kalisulfats ausfällt. Das Filtrat wird mit Kupfervitriol versetzt, das ausfallende mikrokrystallinische Kupfersalz abgesaugt, in Wasser suspendirt, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann heiss filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und durch heissen, starken Alkohol die gebildete Säure von noch vorhandenen unorganischen Salzen getrennt.

Es gelang mir, auf diese Weise eine Monocarbonsäure von der Formel $C_{12}H_{12}N \cdot CO_2H + H_2O$ zu isoliren. Aus starkem (95procentigem) Alkohol kann sie in bräunlich gefärbten, kurzen, wasserhaltigen Krystallen des triklinen Systems erhalten werden.

In Lösung reagirt sie schwach sauer. Aus heissem Wasser oder heissem Alkohol lässt sie sich gut umkrystallisiren und fällt beim Erkalten in dicken Nadeln, concentrisch gestellten, strahligen Blättern oder vereinzelten kurzen Prismen aus, in allen 3 Fällen mit einer Molekel Wasser, das über Schwefelsäure leicht weggeht.

Berechnet		Gefunden				
für $C_{12}H_{12}N \cdot CO_2H + H_2O$		I.	II.	III.	IV.	
H_2O	7.72	—	8.39	8.40	8.31	pCt.
C	66.95	66.27	—	—	—	»
H	6.43	6.69	—	—	—	»

Ber. für $C_{12}H_{12}N \cdot CO_2H$		Gefunden
C	72.56	72.25 pCt.
H	6.05	6.23 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 142—143°; dabei findet schwache Gasentwickelung statt, die bei stärkerem Erhitzen zunimmt. Schliesslich destillirt in die Capillare ein bald erstarrendes farbloses Oel.

Das Kupfersalz, $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Cu$, fällt aus der wässerigen Lösung der Säure durch Kupfersulfat als feiner, blauer Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus kleinen Krystalldrusen bestehend

erkannt wird. Es ist in Wasser unlöslich und enthält kein Krystallwasser.

Ber. für $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Cu$		Gefunden
Cu	12.83	12.88 pCt.

Das Silbersalz, $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2AgH$, entsteht durch Silbernitrat als farblose Gallerte, die beim Erhitzen sich rasch in ein körniges Pulver verwandelt, das sehr lichtbeständig ist.

Das Barytsalz, $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ erhält man durch Absättigen der Säure mit Barytwasser und Entfernen des Ueberschusses des letzteren durch Kohlensäure. Beim Einengen des Filtrates krystallisirt es in verwachsenen, gelblichen Nadeln.

Ber. f. $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	1.56	1.45 pCt.

Ber. f. $(C_{12}H_{12}NCO_2)Ba$		Gefunden
Ba	24.24	24.18 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{12}H_{12}NCO_2Na + 3H_2O$, stellte ich dar durch Lösen einer gewogenen Menge Säure in der berechneten Menge einer titrirten Sodalösung. Es bildet glänzende, bräunlich graue, stark verwachsene, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ber. f. $C_{12}H_{12}NCO_2Na + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	18.55	18.32 pCt.

Ber. f. $C_{12}H_{12}NCO_2Na$		Gefunden
Na	9.70	9.95 pCt.

Der Aethylester, $C_{12}H_{12}NCO_2 . C_2H_5$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung der entwässerten Säure in absolutem Alkohol.

Nach dem Ausgiessen der Lösung fallen nach kurzem Stehen wasser- oder alkoholhaltige Nadeln aus, die an der Luft rasch verwittern. Der über Schwefelsäure völlig entwässerte Ester geht beim Erhitzen in der Capillare bei etwa 170—190° allmählich unter langsamer Gasentwicklung aus dem festen Zustand in den flüssigen über.

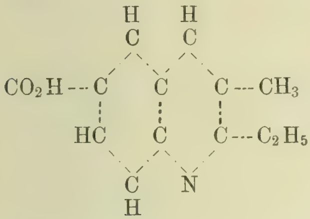
Ber. f. $C_{12}H_{12}NCO_2 . C_2H_5$		Gefunden
N	5.76	6.28 pCt.

Der Ester ist leicht löslich in Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wasser verseift ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur: in wenig Wasser löst er sich rasch auf und in einigen Minuten fällt die Säure (Schmp. 142°) in weisslichen feinen Nadeln aus.

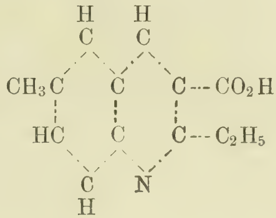
Bei der Reinigung der Säure habe ich in den Mutterlaugen noch eine zweite Säure aufgefunden, worüber ich in einer späteren Mittheilung berichten werde.

Entsprechend ihrer basischen Natur löst sich die Säure leicht in verdünnten Mineralsäuren. Die dabei entstehenden Salze sind ziemlich unbeständig.

Die Säure ist aus der Base $C_{13}H_{15}N$ durch Oxydation eines Methyls zu Carboxyl entstanden. Da die Base 2 Methylgruppen enthält, so war es zweifelhaft, welche von beiden angegriffen wurde, ob sie die Formel

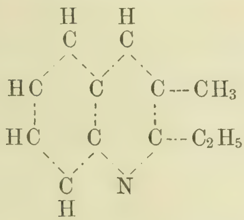


oder



besitzt. Hierüber konnte die trockne Destillation Aufklärung schaffen.

Ist die Methylgrugpe im Benzolkern verbrannt worden, so musste bei der Kohlensäureabspaltung das von F. H. Kugler[1]) aus Anilin und Propylaldehyd dargestellte α-Aethyl-β-methylchinolin,



entstehen, andernfalls aber eine durch ihre Eigenschaften sich von dieser unterscheidende Verbindung $C_{12}H_{13}N$ resultiren. Der Versuch hat nun die letztere Annahme bestätigt, und demzufolge muss der Säure die zweite Constitution zuerkannt werden.

α-Aethyl-*p*-toluchinolin, $C_{12}H_{13}N$.

Erhitzt man die freie (krystallisirte) Säure für sich im Oelbad langsam und vorsichtig, so geht zunächst bei etwa 100^0 Wasser fort und bei ungefähr 150^0 beginnt eine langsame Kohlensäureentwicklung. Man erwärmt nun um wenige Grade höher, um die Gasentwicklung zu beschleunigen. Ist letztere so ziemlich beendet, dann erhitzt man über freiem Feuer. Es destillirt ein Oel über, das beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei $59-60^0$ schmilzt. Es versiedet constant bei 270^0 (uncorr.; 718 mm Bar.).

Aus Aether oder Petroläther, worin diese Base sehr leicht löslich ist, schiesst sie in glatten schneeweissen Nadeln an. Aus 4 g Säure erhielt ich 2 g dieser Base.

[1]) Diese Berichte XVII, 1714.

Ber. für $C_{12}H_{13}N$		Gefunden I.	II.	III	
C	84.21	84.53	—	—	pCt.
H	7.60	7.57	—	—	»
N	8.19	—	8.92	8.90	»

Wie diese analytischen Zahlen zeigen, liegt also eine Verbindung vor, die aus der eben beschriebenen Säure durch Kohlensäureabspaltung entstanden sein muss. Schmelzpunkt und Siedepunkt weisen zwar auf eine Identität mit dem von Kugler aus Propylaldehyd und Anilin dargestellten α-Aethyl-β-methylchinolin hin, doch zeigt eine nähere Vergleichung der entsprechenden Derivate wie auch der Basen selbst, dass sie trotzdem von einander verschieden sind und dass ein bisher noch nicht bekanntes Chinolinderivat vorliegt.

So sind nach gütigen Mittheilungen des Hrn. Prof. Dr. Haushofer die Krystallformen der beiden Basen gänzlich von einander verschieden.

Die mineralsauren Salze der hier beschriebenen Base sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren aus diesem Lösungsmittel mit Leichtigkeit. In trockenem Zustande riechen sie schwach nach der Base.

Das Chlorhydrat bildet kleine, concentrische, weisse Krystalldrusen.

Das Sulfat krystallisirt in farblosen, strahligen Krystallen.

Das Nitrat ist besonders schön und schiesst in feinen, strahligen, schneeweissen Nadeln an.

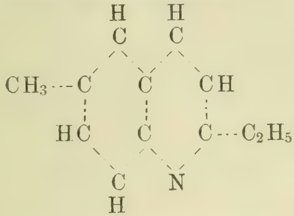
Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{13}NClH)_2PtCl_4$, bildet feine gelbrothe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem sich lösen. Es ist krystallwasserfrei.

Ber. f. $(C_{12}H_{13}N)_2PtCl_6H_2$		Gefunden	
C	38.43	38.14	pCt.
H	3.73	3.91	»
Pt	25.83	26.1	»

Das Pikrat ist in Wasser sehr schwer löslich und bildet gelbe, mikroskopische, kurze Krystalle. Es schmilzt bei 244—245°.

Stellt man diesem Verhalten die Eigenschaften des α-Aethyl-β-methylchinolins gegenüber, so ergiebt sich Folgendes. Die mineralsauren Salze dieser Base krystallisiren aus der zur Syrupconsistenz verdampften, wässrigen Lösung äusserst schwierig und erst nach sehr langem Stehen. Das Pikrat geht beim Erwärmen allmählich unter Erweichen in den flüssigen Zustand über und ist bei etwa 160° völlig geschmolzen.

Die vorliegende, aus der Säure erhaltene Base ist also α-Aethylparatoluchinolin und besitzt die Constitution



Dieses Verhalten der ursprünglichen Base $C_{13}H_{15}N$ (1, 4) bei der Oxydation ist um so merkwürdiger, als bei der Oxydation des aus *p*-Toluidin und Acetaldehyd entstehenden *p*-Toluchinaldins, wie von anderer Seite gezeigt werden wird, zuerst die Methylgruppe im Benzolkern oxydirt wird. Eine nähere Untersuchung der Base wird nach Beschaffung neuen Materials folgen.

Neben der eben beschriebenen Säure tritt in sehr untergeordneter Menge ein Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO$ auf, der seinem Verhalten nach ein Aldehyd zu sein scheint. Er riecht stark chinolinartig, bildet jedoch kein Platinsalz, zeigt überhaupt kaum mehr basische Eigenschaften und lässt sich aus stark mineralsaurer Lösung mit Aether aufnehmen. Er hinterbleibt dabei als eine gelblich gefärbte feste Substanz, die durch Destillation mit Wasserdampf weiter gereinigt wurde; in der Vorlage sammeln sich mit Wasser ziemlich schwer flüchtige, farblose Nadeln an vom Schmelzpunkt 56—57°. Der Siedepunkt liegt (unter sehr unbedeutender Zersetzung) über 300°. Aus Aether krystallisiren grosse, farblose Säulen des rhombischen Systems. Die Analyse weist auf die Formel $C_{13}H_{13}NO$ hin und dieser Körper ist daher aus der ursprünglichen Base durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch Sauerstoff entstanden.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{13}H_{15}NO$	$C_{13}H_{13}NO$	I.	II.	III.	
C	77.61	78.39	78.4	—	—	pCt.
H	7.46	6.54	7.18	—	—	»
N	6.97	7.03	—	7.07	7.62	»

In alkoholischer Lösung reducirt der Körper ammoniakalische Silberlösung.

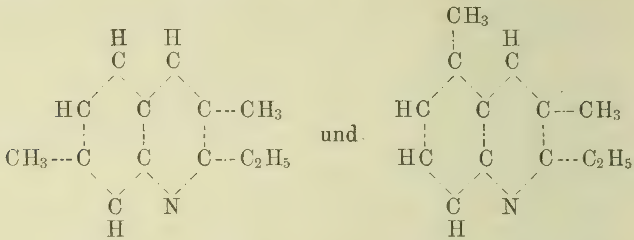
α-Aethyl-β-methyl-*m*-toluchinolin, $C_{13}H_{15}N$ (1, 3).

Das *m*-Toluidin, das ich zu diesem Versuche brauchte, verschaffte ich mir nach der Methode von O. Widman [1]), der es aus Benzaldehyd gewonnen hat. Die Darstellung aus *p*-Toluidin ist zeitraubender.

[1]) Diese Berichte XIII, 676.

Vienne und Steiner[1]) gelang es nicht, nach dieser Vorschrift *m*-Nitrobenzalchlorid zu *m*-Toluidin zu reduciren. Sie erhielten stets einen noch Chlor und Sauerstoff enthaltenden Körper, dem sie die Formel $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$ zuschreiben. Entgegen diesen Angaben kann ich die von O. Widman, die er auch in einer späteren Replik[2]) aufrecht hält, nur bestätigen, und es führt diese Methode zu vorzüglichen Ausbeuten.

Aus *m*-Toluidin lassen sich bei der Einwirkung auf Propylaldehyd der Theorie nach 2 Chinolinbasen als möglich denken:



Trotz der zahlreichen mit metasubstituirten Anilinen ausgeführten Chinolinsynthesen lagen bislang keine Beobachtungen darüber vor, dass sich die hier möglichen zwei Chinolinderivate gebildet hätten. Erst in der allerneuesten Zeit haben W. v. Miller und Kinkelin[3]) aus *m*-Amidophenylchinolin und Glycerin zwei isomere Dichinolyline in fast gleicher Menge erhalten und W. La Coste[4]) bekam später aus *m*-Chloranilin ebenfalls zwei Chlorchinoline.

Die Condensation des *m*-Toluidins mit Propylaldehyd verläuft wie bei *p*-Toluidin. Die Ausbeute ist jedoch bedeutend geringer (ich erhielt aus 20 g *m*-Toluidin nur 6 g Chinolinbase) und scheint durch beträchtlichere Bildung einer über 300° siedenden, unerquicklichen, braunen, dickflüssigen, stark aminartig riechenden Base herabgedrückt zu werden. Die wenig einladenden Eigenschaften dieser Substanz liessen mich von ihrer Untersuchung einstweilen abstehen.

Die Metabase krystallisirt aus Petroläther in farblosen, hexagonal aussehenden, aber dem rhombischen System angehörenden Blättern. Es gelang mir vorläufig nicht, zwei Isomere nachweisen zu können und die Base selbst sowie die im Folgenden beschriebenen Derivate besitzen ganz den Charakter eines einheitlichen chemischen Individuums. Die Verbindung schmilzt bei 40—41° und siedet bei 288—292°.

---

[1]) Bull. soc. chim. 35, 428.

[2]) Bull. soc. chim. 35, 216.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1900.

[4]) Diese Berichte XVIII, 2940.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	
C	84.28	84.01	—	pCt.
H	8.14	8.51	—	»
N	7.58	—	7.04	»

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in farblosen Prismen ab.

Das Jodhydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer, leicht in heissem löslich. Es bildet lange, farblose Nadeln, die bei längerem Liegen an der Luft sich schwärzen.

Das Pikrat, $C_{13}H_{15}N . C_6H_2OH(NO_2)_3$, ist in Wasser kaum löslich; leicht löst es sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 219° bis 220°.

	Ber. für $C_{13}H_{15}N . C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
C	55.07	54.85 pCt.
H	4.35	4.68 »

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$, löst sich in kaltem Wasser schwer und fällt aus siedender Lösung in gelbrothen Blättchen oder feinen Nädelchen.

	Ber. für $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	4.41	4.52 pCt.

	Ber. für $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.98	24.69 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{13}H_{15}N . JCH_3 + H_2O$, bildet sich leicht beim Erwärmen der Componenten und bildet gelbe Nadeln, die leicht in heissem Wasser sich lösen und beim Erkalten sich abscheiden. Beim Trocknen ändert diese Verbindung die Farbe nicht.

	Ber. für $C_{13}H_{15}N . JCH_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O	5.22	5.23 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_{15}N . JCH_3$	Gefunden
J	38.84	38.95 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{15}NClCH_3)_2PtCl_4$, stellte ich wieder dar durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat und Zusatz von Salzsäure im Ueberschusss; das Filtrat wurde mit Platinchlorid versetzt und beim Einengen schieden sich glänzende orangerothe Kryställchen aus.

	Ber. für $(C_{13}H_{15}NClCH_3)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.07	24.09 pCt.

Reduction.

Durch anhaltendes Kochen mit Zinn und Salzsäure am Rückflusskühler nimmt die Base Wasserstoff auf, jedoch ist die Reduction nicht ganz vollständig, weshalb auch bei der Analyse keine genauen Zahlen

gefunden wurden. Dass Reduction stattgefunden, beweist das Verhalten des erhaltenen, schwach gelb gefärbten Oeles (Sdp. 282—285°).

Das Chlorhydrat bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung desselben einen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen noch weiter zersetzt.

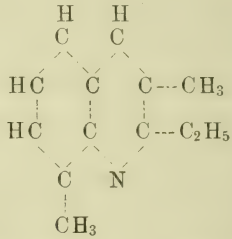
Verdünnte Salpetersäure löst die Hydrobase mit stark gelber Farbe auf.

α-Aethyl-β-methyl-o-toluchinolin, $C_{13}H_{15}N$ (1, 2).

Zu einem abgekühlten Gemisch von 44 g o-Toluidin und 66 g concentrirter Salzsäure wurden unter steter Abkühlung 70 g Propylaldehyd zugegeben. Während bei Anwendung von 1.4 Toluidin der Aldehydzusatz unter rascher Lösung des Toluidinsalzes starke Erwärmung hervorruft, erwärmt sich die Masse beim Condensiren des 1, 2 Toluidins nur schwach. Nach 3tägigem Stehen in kaltem Wasser und nachherigem 2stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Die hierbei entstehende Base ist farblos, fest, schmilzt bei 44° und siedet bei 279—280° (uncorr. 717 mm Barom.). Aus Petroläther krystallisiren fast centimeterdicke, prachtvoll ausgebildete, monokline Krystalle. Die Ausbeute betrug 9 g.

	Ber. für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	84.28	84.13	84.05	—	—	pCt.
H	8.14	8.54	8.41	—	—	»
N	7.57	—	—	7.75	7.32	»

Die Constitution dieser Base ist ihrer Bildung aus o-Toluidin zufolge nachstehende:



Das Chlorhydrat bildet feine, farblose Nadeln, die in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich sind.

Das Jodhydrat bildet farblose, sehr lange Nadeln, die aber ziemlich unbeständig sind und unter Zersetzung sich bald braun und schwarz färben; es löst sich leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser.

Das Pikrat, $C_{13}H_{15}N . C_6H_2OH(NO_2)_3$, fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Pikrinsäurelösung in gelben Blättchen aus, die unter vorhergehendem Erweichen bei 187° schmelzen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es dicke Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich.

Ber. für $C_{13}H_{15}N . C_6H_2OH(NO_2)_3$		Gefunden
C	55.07	54.75 pCt.
H	4.35	4.72 »

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4$, krystallisirt wasserfrei in grossen Blättchen aus heissem Wasser.

Ber. für $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.98	24.77 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{13}H_{15}N . JCH_3 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, die bei 100° unter Abgabe des Krystallwassers sich intensiv gelb färben.

Ber. für $C_{13}H_{15}N . JCH_3 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.92	10.49 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{15}N . JCH_3$		Gefunden
J	38.84	39.05 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{14}NCH_3ClH)_2PtCl_4$, wurde dargestellt durch Entfernen des Jods mit Silbersalpeter und Abscheidung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure. Das mit Platinchlorid versetzte Filtrat scheidet beim Einengen glänzende, orangerothe Nädelchen ab.

Berechnet für $(C_{13}H_{15}NCH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	24.07	24.27	24.21 pCt.

Hydrobase, $C_{13}H_{19}N$.

Durch Erhitzen von 2 g $C_{13}H_{15}N$ (1, 2) mit Zinn und Salzsäure während 10 Stunden erhalten, stellt sie ein gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt 274—276° (uncorr., 724 mm Bar.) dar. Mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig. Verdünnte Salpetersäure löst Spuren des Körpers mit intensiverer Farbe.

Ber. für $C_{13}H_{19}N$		Gefunden
C	82.50	82.54 pCt.
H	10.07	9.93 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und bildet farblose Kryställchen. Platinchlorid erzeugt eine amorphe, rothbraune Färbung.

664. W. v. Miller und J. Spady: Ueber Chinolin-(Py)-(α)-acrylsäure.

(Eingegangen am 28. December.)

Vor mehreren Wochen hat der eine von uns mit Hrn. Kinkelin eine *p*-Chinaldinacrylsäure beschrieben, welche den Acrylsäurerest im Benzolkern enthielt.

In dieser Abhandlung ist auch in Kürze erwähnt, dass es uns gelungen ist, eine Chinolinacrylsäure darzustellen, bei welcher der Acrylsäurerest im Pyridinkern und zwar in der α-Stellung angelagert ist. Durch Oxydation dieser Säure mit übermangansaurem Kali entstand ein Körper, der alle Eigenschaften eines Aldehyds zeigte und demnach als Chinolin-(Py)-(α)-aldehyd angesprochen werden konnte. Ausführliche Untersuchungen, die wir seitdem angestellt haben, bestätigten unsere früheren vorläufigen Angaben und führten zur genaueren Charakterisirung der erwähnten Verbindungen. Zur Darstellung der Chinolin(α)acrylsäure konnte der Weg eingeschlagen werden, welcher Jacobsen und Reimer[1]) zu ihren Chinophtalonen geführt hat. Die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe des Chinaldins erlaubt es ja, Aldehyde der aromatischen Reihe direct mit Chinaldin zu condensiren. Wenn es gelang, was bisher noch nicht versucht worden ist, auch Aldehyde der Fettreihe mit Chinaldin zu condensiren, so war in der Einwirkung von Glyoxylsäure auf Chinaldin direct der Weg gegeben, um zur Chinolinacrylsäure zu gelangen. Da nun Glyoxylsäure uns nicht gerade zur Verfügung stand, so versuchten wir zunächst, Chloral statt ihrer anzuwenden und durch Kochen mit kohlensaurem Kalium in dem Condensationsproduct nachträglich das dreifach gechlorte Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe überzuführen.

Einwirkung von Chloral auf Chinaldin.

Bringt man Chinaldin und Chloral in ihren molekularen Verhältnissen zusammen, so bemerkt man schon in der Kälte eine Einwirkung. Das Gemisch erwärmt sich stark und wird theilweise fest; zur Vollendung der Reaction erhitzten wir etwa 8—10 Stunden auf dem Wasserbade. Erhitzen über Wasserbadtemperatur ist nicht thunlich, da schon bei 120° das Gemisch sich zu schwärzen beginnt. Das feste Reactionsproduct wird zerkleinert und mit wenig Alkohol gekocht. Hierbei geht ein grosser Theil einer zähflüssigen Masse in den Alkohol, während das gesuchte Condensationsproduct ziemlich rein zu-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2602; siehe auch Wallach und Wüsten, diese Berichte XVI, 2007; ferner Traub, diese Berichte XVI, 297.

rück bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden farblose, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 144—145⁰ erhalten.

Die Analyse dieser Krystalle weist auf eine Verbindung $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$ hin.

0.2868 g gaben 0.5226 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.

0.3042 g gaben 13.8 ccm Sticktoff bei 20⁰ t. und 717 mm B.

0.3644 g gaben 0.5402 g Chlorsilber.

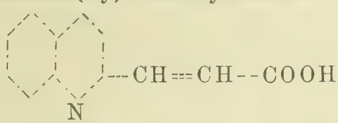
Berechnet		Gefunden			
für $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$		I.	II.	III.	
C	49.63	49.69	—	—	pCt.
H	3.45	3.63	—	—	»
N	4.83	—	4.95	—	»
Cl	36.62	—	—	36.70	»

Wie vorliegende Analyse zeigt, enthält die Verbindung ein Molekül Wasser, und es ist bisher nicht gelungen, dieses Wasser ohne tiefergehende Zersetzung der Substanz auszutreiben. Bis 140⁰ tritt kein Gewichtsverlust ein, bei höherer Temperatur aber Zersetzung.

Wir lassen es vorläufig dahin gestellt, ob dieses Wassermolekül als Krystallwasser oder als sogenanntes Constitutionswasser aufzufassen ist.

Dieses Condensationsproduct ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem Alkohol.

Chinolin-(Py)-α-acrylsäure.



Alkalien wirken in der Kälte auf das oben beschriebene Chlorproduct nicht ein, in der Wärme jedoch wird schon durch kohlensaures Alkali das Chlor der Substanz vollständig entzogen und das dreifach gechlorte Methyl in Carboxyl übergeführt.

40 g des Chlorproducts wurden in einem geräumigen Kolben mit 600 g Wasser und 60 g wasserfreien kohlensauren Kaliums 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die hierbei entstandene Lösung wird auch bei längerem Kochen kaum gefärbt. Wenn nöthig, filtrirt man hierauf und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure. Ein Theil der Acrylsäure scheidet sich hierbei sofort ab, den Rest fällt man aus schwach ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum.

Die so erhaltene Chinolinacrylsäure lässt sich am besten durch heissen Alkohol reinigen, wobei sie in Blättchen ausfällt. Die Verbindung ist wasserfrei und zeigt einen Zersetzungspunkt bei 190—195⁰.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die vermuthete Formel $C_{12}H_9NO_2$ stimmen.

0.1625 g gaben 0.4283 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.

0.1427 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 18° t. und 710 mm B.

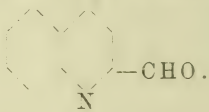
Ber. für $C_{12}H_9NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.46	71.88	—	pCt.
H	4.50	5.01	—	»
N	7.04	—	7.55	»

Die Säure hat saure und basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz in Prismen.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und fällt daraus in warzenförmig gruppirten, feinen Nadeln.

Als ungesättigte Verbindung erweist sich die Säure durch die Bildung eines Bromadditionsproducts, dessen genaue Analyse noch aussteht.

Chinolin-(Py)-α-aldehyd,



A. Einhorn hat sich (letztes Heft dieser Berichte p. 3144) vergeblich bemüht, vom Chinaldin ausgehend, durch die Etard'sche Reaction zum Chinolin-(Py)-(α)-aldehyd zu gelangen. Diesen Aldehyd erhält man indess leicht, wenn man die oben beschriebene Chinolinacrylsäure mit übermangansaurem Kalium oxydirt. Es wurde hierbei genau so verfahren, wie es in der schon einmal citirten Abhandlung »über Parachinaldinacrylsäure« angegeben ist. Der gesuchte Aldehyd scheidet sich indess hier aus der Benzollösung nicht sofort krystallisirt ab. Er hinterbleibt anfangs als Oel, das jedoch beim Rühren oder beim Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrt.

Man reinigt den gewonnenen Aldehyd am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther und erhält ihn so in Täfelchen, welche nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören dürften. Der Schmelzpunkt ergab sich bei 70—71°. — Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Petroleumäther. Aus heissem Petroleumäther krystallisirt er, wie erwähnt, am schönsten.

Die Analyse stellte es ausser Zweifel, dass ihm die Formel $C_{10}H_7NO$ zukommt.

0.2090 g gaben 17.5 ccm Stickstoff bei t. 16°, B. 723 mm.
0.2540 g » 0.7140 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_7NO$	Gefunden
C	76.43	76.66 pCt.
H	4.46	4.70 »
N	8.92	9.31 »

Die Aldehydnatur dieser Verbindung ergiebt sich aus ihrer Reductionsfähigkeit gegen ammoniakalische Silberlösung.

Eine Phenylhydrazinverbindung liess sich leicht erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenylhydrazin und dem Aldehyd.

Die Verbindung fällt aus heissem Alkohol in gelben Blättchen aus, welche zwischen 195 und 198° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gefunden
N	17.00	16.53 pCt.

Wir haben das Chloral mit gleich günstigem Erfolg auf Lepidin einwirken lassen und wollen diese Reaction auch auf β-Methylchinolin ausdehnen. Es ist auch wohl zweifellos, dass die Reaction ebenso bei den Methylpyridinen gelingen werde, und wir sind eben daran, Chloral auf Picoline einwirken zu lassen.

Statt Chloral wollen wir auch die Glyoxylsäure mit Chinaldin condensiren und endlich auch den Versuch machen, ob nicht auch ungechlorte Aldehyde der Fettreihe dieselbe Reaction eingehen. Unser Augenmerk richtet sich hierbei zunächst auf den Isobutylaldehyd, dem nach den Erfahrungen Lipp's[1]) eine ganz auffallende Aehnlichkeit mit Bittermandelöl zukommt.

Wir hoffen in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

München, Laborat. d. königl. techn. Hochschule.

---

[1]) Lipp, Ann. Chem. Pharm. 205, 1; 211, 344.

665. Georg Salomon: Ueber Paraxanthin und Heteroxanthin.

(Eingegangen am 28. December.)

Seit meiner letzten Mittheilung über das Paraxanthin in diesen Berichten (1883, Jahrgang XVI, S. 195) habe ich über denselben Gegenstand eine ausführliche, von mikrophotographischen Abbildungen begleitete Abhandlung[1]) veröffentlicht. Ich habe in dieser Arbeit die Präexistenz des Paraxanthins im Harn mit Sicherheit erwiesen und ausserdem, den übereinstimmenden Vorschlägen der Herren A. Pinner[2]) und E. Fischer[3]) entsprechend, die vorläufig gewählte Formel $C_{15}H_{17}N_9O_4$ durch die einfachere $C_7H_8N_4O_2$ ersetzt. Danach würde das Paraxanthin als Dimethylxanthin erscheinen und mit dem Theobromin isomer sein.

In Betreff der Darstellung des Paraxanthins habe ich neuerdings insofern einen Fortschritt zu verzeichnen, als es mir gelungen ist, die Substanz schon aus ziemlich geringen Mengen Harn zu gewinnen. Aus 20 L normalem Urin von mässiger Concentration erhielt ich einige Dutzend makroskopischer Krystalle, mit denen sämmtliche Reactionen bequem ausgeführt werden konnten.

Meine frühere Beobachtung, dass das Paraxanthin durch Sublimat nicht fällbar ist, habe ich dahin zu ergänzen, dass es nichtsdestoweniger mit Sublimat eine ziemlich schwerlösliche Verbindung eingeht, sobald man einen Ueberschuss des Fällungsmittels zusetzt. Die Paraxanthinlösung trübt sich alsbald und scheidet ein Haufwerk farbloser Prismen aus, die sich bei mässigem Erwärmen durch Verlust von Krystallwasser trüben, bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung schmelzen und bei starkem Erhitzen übelriechende ekelerregende Dämpfe entwickeln. In heissem Wasser löst sich das Paraxanthinquecksilberchlorid leicht. Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung erzeugt einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, der beim Zufügen von Ammoniak verschwindet und durch ein flockig-gelatinöses Präcipitat von Paraxanthinsilber ersetzt wird. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Eindampfen des salzsäurehaltigen Filtrats unter Zusatz von Ammoniak kann man aus dem Paraxanthinquecksilberchlorid das Paraxanthin wiedergewinnen.

Die salzsaure Lösung des Paraxanthins krystallisirt auch bei starker Concentration nur schwer; durch Zusatz von Platinchlorid zu derselben erhält man das gut krystallisirende orangefarbige Paraxanthinplatinchlorid.

---

[1]) Zeitschr. f. klin. Med. 1884, Bd. VII. Supplementheft, S. 63—80.

[2]) Briefliche Mittheilung.

[3]) Diese Berichte 1884, Jahrg. XVII H. 3: »Ueber Harnsäure«.

Das fortgesetzte Studium der Xanthinkörper hat mich neuerdings zu einem sehr bemerkenswerthen Ergebniss geführt, nämlich zu der Auffindung noch eines neuen Xanthinkörpers im Harn[1]). Dieser Körper, den ich Heteroxanthin nenne, kommt vereint mit dem Xanthin in den rohen Xanthinniederschlägen vor und kann vermöge seiner Schwerlöslichkeit ziemlich leicht daraus isolirt werden. Zum Zweck der Darstellung löst man die amorphen Massen, die man bei der Gewinnung des Paraxanthins als Nebenproduct erhält[2]), in ziemlich viel ammoniakhaltigem Wasser, filtrirt von etwa ausgeschiedenen aus dem Harn stammenden Resten von Calciumphosphat und Calciumoxalat ab und dampft sehr mässig ein. Nach 24stündigem Stehen haben sich am Boden des Becherglases blättrige Krusten von Heteroxanthin ausgeschieden. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen und in ähnlicher Weise wie zuvor behandelt, bis zuletzt die ausgefallenen Massen kaum noch eine Fällung mit Natronlauge geben (vergl. unten). Schliesslich wird die gesammte Ausbeute an Heteroxanthin vereinigt und mit Hülfe von Natronlauge in wenig heissem Wasser gelöst. Nach 24 Stunden ist der grösste Theil des Heteroxanthins in Form grosser Krystallbüschel von Heteroxanthinnatron ausgeschieden, während ein geringer Theil nebst den Resten des Xanthins in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abgepresst, in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, das sofort pulverig ausgeschiedene Heteroxanthin gewaschen. Zur Entfernung etwa vorhandener Verunreinigungen von Paraxanthin löst man dann die Substanz in Salzsäure, worauf in etwa 48 Stunden das salzsaure Heteroxanthin in grossen farblosen Büscheln anschiesst; das sehr leicht lösliche salzsaure Paraxanthin bleibt in der Mutterlauge. Das salzsaure Heteroxanthin zerlegt man durch Eindampfen mit Ammoniak, löst das ausgeschiedene, gut gewaschene Heteroxanthin nochmals in verdünntem Ammoniak, filtrirt von den letzten Spuren ausgefallenen Oxalats ab, dampft langsam ein, bis das Heteroxanthin ausfällt, und wäscht es mit Alkohol und Aether.

Das so dargestellte Heteroxanthin, an Menge etwa 1 g in 1000 L Urin betragend, ist ein weisses amorphes Pulver, das bei langsamerer Ausscheidung auch wohl mohnkornförmige Aggregate bildet und nach längerem Verweilen unter Wasser sich bisweilen in mikroskopische Krystallbüschel umwandelt. Seine chemischen Eigenschaften sind folgende: Das Heteroxanthin ist stickstoffhaltig; mit alkalischer

---

[1]) Vorläufige Notiz in den Verhandlungen der Berliner physiol. Gesellschaft vom 10. Juli 1885 (abgedruckt im Archiv für Physiologie von du Bois-Reymond 1884).

[2]) Vergl. das Darstellungsverfahren in meiner oben citirten Arbeit (Zeitsch. f. klin. Med., Bd. VII, Supplementheft S. 68).

Bleilösung gekocht bildet es kein Schwefelblei. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, unter Entwickelung geringer Mengen von Blausäure. Beim Eindampfen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade (Xanthinprobe) bleibt das Heteroxanthin rein weiss; Zufügen von Natronlauge zum Rückstande bringt nur eine Spur röthlicher Verfärbung hervor. Dagegen entsteht bei der Weidel'schen Probe (Eindampfen mit Chlorwasser und Salpetersäure, Hineinbringen in eine Ammoniakatmosphäre) eine prachtvoll rothe, durch Natronlauge in Blau übergehende Färbung. Beim einfachen Eindampfen mit Chlorwasser giebt es eine ähnliche, jedoch schwächere Farbenreaction. — Das Heteroxanthin löst sich sehr schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser; die Lösung reagirt neutral. In Ammoniak ist es leicht löslich, in Alkohol und in Aether unlöslich. Von salpetersaurem Silber wird es in salpetersaurer und in ammoniakalischer Lösung gefällt. Die Niederschläge lösen sich leicht beim Erwärmen schon in sehr verdünnter Salpetersäure; aus den Lösungen scheiden sich, sofern man sie nicht zu sehr concentrirt hat, sehr gut ausgebildete tafelförmige und prismatische Krystalle von salpetersaurem Silberheteroxanthin aus, aus denen man das Heteroxanthin auf dem gewöhnlichen Wege regeneriren kann. —

Weiterhin werden Fällungen des Heteroxanthins erzeugt durch essigsaures Kupferoxyd (in der Kälte), durch Phosphorwolframsäure, durch Bleiessig und Ammoniak. Pikrinsäure giebt mit der salzsauren Lösung des Heteroxanthins keinen gelbgefärbten Niederschlag. Unter den Verbindungen mit Mineralsäuren zeichnet sich das salzsaure Heteroxanthin durch verhältnissmässige Schwerlöslichkeit und vollkommene Krystallisationfähigkeit aus. Die Krystalle sind wasserhell, meist in Büscheln angeordnet und erreichen eine Länge von 1 cm. In kaltes Wasser gebracht werden sie sehr bald weiss und undurchsichtig, verlieren ihre Form und zersetzen sich schliesslich vollständig unter Abscheidung von Heteroxanthin; noch schneller geschieht dies beim Erwärmen. — Sublimat fällt, auch in geringer Menge zugesetzt, das Heteroxanthin in Form eines graugelben Niederschlages, der sich bei 12—24stündigem Stehen in rein weisse Krystalldrusen umwandelt. Die Verbindung enthält, wie das analoge Doppelsalz des Paraxanthins, Chlor und kann gleich diesem durch Ammoniak und Silbernitrat unmittelbar in die Silberverbindung übergeführt werden. Durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Heteroxanthins erhält man ein makroskopisch krystallisirendes Doppelsalz.

Das Heteroxanthin theilt mit dem Paraxanthin die Eigenschaft, mit Natron- resp. Kalilauge schwer lösliche Fällungen zu geben. Zur Anstellung der Reaction löst man am besten salzsaures Heteroxanthin in erwärmter verdünnter Natronlauge. Sehr bald nach dem Erkalten beginnt die Ausscheidung glitzernder Krystalle, unter denen schiefwin-

kelige Tafeln die gewöhnlichste und auffallendste Form darstellen. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und lassen aus ihrer Lösung beim Neutralisiren das Heteroxanthin sofort als dichten pulverigen Niederschlag fallen. Auf diese Weise erledigen sich die Schwierigkeiten, die mir früher[1]) vor Kenntniss des Heteroxanthins das scheinbar wechselnde Verhalten des Paraxanthinnatrons verursacht hatte. Paraxanthinnatron liefert beim Neutralisiren die charakteristischen Krystalle des Paraxanthins, Heteroxanthinnatron verhält sich dabei wie soeben beschrieben. Das eigenthümliche mikroskopische Bild der schiefwinkeligen Tafeln, das ich damals irrthümlich dem Paraxanthinnatron vindicirte, gehört ausschliesslich dem Heteroxanthinnatron an.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass wir in dem Heteroxanthin einen neuen, der Xanthingruppe angehörigen, aller Wahrscheinlichkeit nach präexistirenden Bestandtheil des Harnes vor uns haben. Von dem Hypoxanthin, Xanthin und Guanin unterscheidet es sich, abgesehen von zahlreichen anderen Differenzen, schon hinlänglich durch die Natronreaction. Seine Verschiedenheit vom Paraxanthin zeigt sich vor Allem in der Schwerlöslichkeit und amorphen Beschaffenheit der Base selbst; ferner in der verhältnissmässigen Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes und in dem eigenthümlichen Verhalten der Natronverbindung. Dazu kommt noch der negative Ausfall der Pikrinsäurereaction und das Fehlen des für Paraxanthin so charakteristischen Geruches beim Erhitzen.

Die Elementaranalyse hat folgende Werthe ergeben:

1. 0.2150 Heteroxanthin gaben 0.3320 Kohlensäure = 42.07 pCt. Kohlenstoff und 0.0778 Wasser = 4.021 pCt. Wasserstoff.

2. 0.2236 Heteroxanthin gaben 0.3596 Kohlensäure = 43.86 pCt. Kohlenstoff und 0.0876 Wasser = 4.35 pCt. Wasserstoff.

3. 0.1428 Heteroxanthin gaben nach Dumas 41.3 cm Stickstoff bei 16^0 und 749 mm Druck (= 33.22 pCt. Stickstoff).

4. 0.1510 Heteroxanthin gaben nach Dumas 43.8 cm Stickstoff bei 22.8^0 und 761 mm Druck (= 32.77 pCt. Stickstoff).

Diese Ergebnisse sind an zwei verschiedenen Präparaten gewonnen worden, von denen das eine den Analysen 1 und 3, das andere den Analysen 2 und 4 zu Grunde gelegt ist. Man kann daraus trotz ihrer unvollkommenen Uebereinstimmung mit Wahrscheinlichkeit die Formel $C_6H_6N_4O_2$ für das Heteroxanthin ableiten.

	Berechnet für $C_6H_6N_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	43.37	42.07	43.86	pCt.
H	3.61	4.02	4.35	»
N	33.73	33.22	32.77	»

[1]) Zeitschr. f. klin. Med., Bd. VII, Supplementheft S. 74—75.

Der Zusammensetzung nach würde die Formel $C_6H_6N_4O_2$ dem Methylxanthin entsprechen, demselben Körper, dessen Synthese kürzlich Gautier[1]) angekündigt hat. Leider hat Gautier über die Reactionen seines Präparates keine Angaben gemacht, so dass sich nicht feststellen lässt, ob er dieselbe Substanz in Händen gehabt hat wie ich.

Falls sich die Formel $C_6H_6N_4O_2$, für das Heteroxanthin bestätigt, würden wir fortan unter den Harnbestandtheilen statt des Xanthins eine homologe Reihe aufzuzählen haben: Xanthin, Methylxanthin und Dimethylxanthin (= Paraxanthin). Zur Begründung dieser Auffassung würde nur noch die jedenfalls ziemlich schwierige Reindarstellung von Xanthin aus dem Harn gefordert werden müssen. Eine Reihe älterer, unter der Bezeichnung »Xanthin aus Harn« aufbewahrter Präparate erwiesen sich mir selbstverständlich als stark mit Heteroxanthin verunreinigt, was bei Xanthin aus Guanin, aus Fleischextract oder aus Pflanzenstoffen niemals der Fall war.

Obige Untersuchungen sind in dem unter Leitung des Hrn. Prof. E. Salkowski stehenden Laboratorium des Berliner pathologischen Institutes ausgeführt worden.

---

666. Rudolph Fittig: Ueber die Constitution der Carbopyrotritarsäure und der Pyrotritarsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Strassburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

Vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 2526), habe ich über eine zweibasische Säure, $C_8H_8O_5$, berichtet, deren saurer Aethylester durch Condensation von Acetessigäther mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser entsteht, und welche mit der Carbopyrotritarsäure isomer, aber nicht identisch, wenngleich derselben ausserordentlich ähnlich ist.

Diese Säure, welche ich als Methronsäure[2]) bezeichnen will, spaltet sich, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. v. Eynern gefunden habe, bei 200—240° glatt in Kohlensäure und eine einbasische Säure,

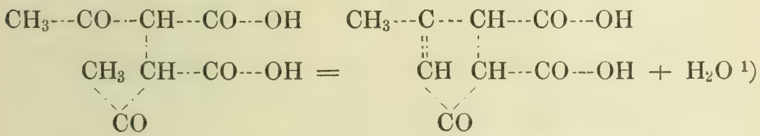
---

[1]) Compt. rend., T. 98, S. 1523—1526.

[2]) Zusammengezogen aus der nachher zu begründenden Bezeichnung: Methyltetrylondicarbonsäure.

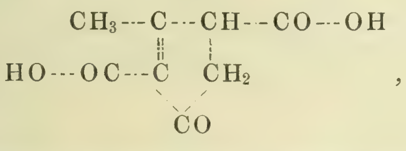
$C_7H_8O_3$, die den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der Pyrotritarsäure hat. Alles, was Harrow S. 158 seiner Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 201) über die Zersetzung der Carbopyrotritarsäure sagt, gilt wörtlich auch für unsere Säure.

Ich glaube, dass diese Reaction ein ganz neues Licht auf die Constitution der Pyrotritarsäure und Carbopyrotritarsäure und auf deren Bildung aus dem Diacetbernsteinsäureäther wirft. Es können diese Säuren darnach keine zwei Methylgruppen enthalten und nicht wohl Furfuranverbindungen sein. Für mich haben die Formeln von Paal und Knorr und ihre Erklärung des Bildungsprocesses der Carbopyrotritarsäure immer etwas Gezwungenes und Willkürliches gehabt, mir kommt es wahrscheinlicher vor, dass die Zersetzung, welche der Diacetbernsteinsäureäther unter dem Einfluss von Säuren erleidet, eine einfache Acetoncondensation und der Bildung von Mesityloxyd aus Aceton vollständig analog ist:



Diacetbernsteinsäure. Carbopyrotritarsäure.

Vergleicht man diese Formel der Carbopyrotritarsäure mit der von mir früher für die Methronsäure abgeleiteten

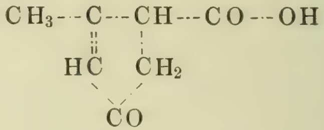


so sieht man augenblicklich die nahen Beziehungen der beiden einander so ähnlichen Säuren. Beide sind α-β-Dicarbonsäuren desselben Ringes und der Unterschied derselben ist nur der, dass in der Carbopyrotritarsäure die beiden Carboxyle zu einander in der Stellung 1:2, in der Methronsäure aber in der Stellung 1 : 3 stehen.

---

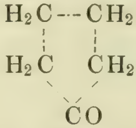
[1]) Der Einfachheit halber schreibe ich die Formeln der Säuren anstatt der Aethylester. — Die Säure, welche Baeyer und Perkin (diese Berichte XVII, 59; J. ch. soc. 1885, 266) aus Dibenzoylbernsteinsäure erhielten, kann, glaube ich, nicht zum Vergleich herangezogen werden, denn sie ist augenscheinlich anders constituirt. Sie ist eine Lactonsäure, giebt unter Aufnahme von Wasser Salze einer zweibasischen Oxysäure, geht nicht in eine der Pyrotritarsäure analoge einbasische Säure, sondern unter Wasserabspaltung in ein neutrales Dilacton oder Anhydrid über.

Beim Erhitzen für sich spalten beide Säuren das der bindenden Carboxylgruppe benachbarte Carboxyl ab und liefern Pyrotritarsäure, der darnach die Formel

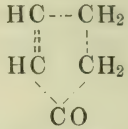


zukommt.

Der Ring, welcher diesen Verbindungen zu Grunde liegt, mag als Tetrylon bezeichnet und der Name Tetron (aus Tetrylketon) für den gesättigten Ring reservirt bleiben, dessen Derivate jetzt wohl leicht darstellbar sein werden:

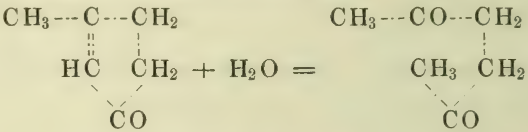


Tetron



Tetrylon.

Beim Erhitzen der Pyrotritarsäure mit Wasser auf 150—160° spaltet sich Kohlensäure ab und das Methyltetrylon geht unter Aufnahme von Wasser in Acetonylaceton über:



Dieser Vorgang, der mit den Formeln von Paal und Knorr wieder nur schwer verständlich ist, erscheint vollkommen analog der Rückverwandlung des Mesityloxyds in Aceton beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Ich betrachte es als meine Aufgabe, die Richtigkeit der obigen Formeln experimentell weiter zu begründen, und werde deshalb diese Verbindungen eingehend studiren.

Strassburg, den 30. October 1885.

Nachschrift.

Die vorstehende Mittheilung, welche schon vor fast zwei Monaten geschrieben ist, habe ich liegen lassen, weil sich damals bei der Untersuchung der Salze unserer für Pyrotritarsäure gehaltenen Säure sehr erhebliche Abweichungen im Krystallwassergehalt und den sonstigen Eigenschaften von den von Böttinger beschriebenen uvinsauren Salzen herausstellten. Seitdem hat ein genauer Vergleich mit der aus Diacetbernsteinsäureäther nach Harrow's Angaben bereiteten Pyrotritarsäure, auch in Bezug auf die Salze, stattgefunden, und dieser hat auch

den letzten Zweifel an der Identität beider Säuren vollständig beseitigt. Die abweichenden Angaben von Böttinger sind mir einstweilen nicht verständlich.

Mittlerweile hat auch Hr. Dietzel die aus Acetessigäther und Brenzweinsäure erhaltene homologe zweibasische Säure $C_9H_{10}O_5$ weiter untersucht und gefunden, dass sie beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sich ebenfalls ganz glatt in Kohlensäure und die mit der Pyrotritarsäure homologe Säure $C_8H_{10}O_3$ spaltet, welche der Pyrotritarsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich und auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, aber schon bei 97—98° schmilzt.

Man findet in den Mittheilungen von Paal und Knorr manche Beobachtungen, welche mit den obigen Formeln nicht gut im Einklange stehen, man sieht besonders keinen Grund ein, weshalb die Pyrotritarsäure und ihr Ester keine Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin eingehen. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufklärung verschaffen. — Die obigen Formeln sollen auch einstweilen nichts weiter sein, als ein Versuch, unsere Beobachtungen und diejenigen von Harrow in Einklang zu bringen. Um mit einiger Sicherheit Constitutionsformeln aufzustellen, muss das ganze Gebiet genauer erforscht sein, als es bis jetzt ist. Dass aber die Anschauungen von Paal und Knorr unhaltbar sind, scheint mir erwiesen zu sein, denn, wie man sich auch den Vorgang vorstellen mag, niemals wird durch directe Vereinigung von gleichen Molekülen Acetessigsäure und Bernsteinsäure, ohne Abspaltung von Kohlenstoff, aber unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff (2 Molekülen Wasser) eine Verbindung entstehen können, welche zwei Methylgruppen in ihrem Molekül enthält.

Strassburg, den 23. December 1885.

---

667. R. Fittig und R. Marburg: Notiz über die Vinaconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

Bei seinen theoretischen Ableitungen hat Hr. Perkin jun. bekanntlich sehr grosses Gewicht darauf gelegt, dass die Vinaconsäure (Trimethylendicarbonsäure nach Perkin) sich nicht mit Brom vereinige. Es ist dies auch anderweitig zu allgemeinen Schlussfolgerungen verwerthet worden (vergl. Baeyer, diese Berichte XVIII, 2279), allein diese Beobachtung ist unrichtig. Die Vinaconsäure vereinigt sich in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslicht (im Sommer rasch, im Winter langsamer), wie

alle ungesättigten Säuren mit Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem Dibromadditionsproduct, $C_3H_4Br_2 <\begin{smallmatrix} CO--OH \\ CO--OH \end{smallmatrix}$, welches aus Chloroform sehr gut krystallisirt und zwischen 100 und 110° unter beginnender Zersetzung schmilzt.

Auch die von Perkin vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 1734; Journ. chem. soc. 1885, I, 820) publicirte Beweisführung wird man kaum als zutreffend ansehen können, weil die Versuche leider in unrichtiger Weise ausgeführt worden sind. Wir wenigstens zweifeln, nach unsern Erfahrungen über die Ersetzung des zweiten Wasserstoffatoms im Acetylessigäther und Malonsäureäther und über den Austausch des Chloratoms im Benzylchlorid, nicht daran, dass Perkin ebenfalls nur Benzyläthyläther erhalten würde, wenn er zu Isobernsteinsäureäther zuerst Benzylchlorid und darauf Natriumäthylat setzte.

Strassburg, den 23. December 1885.

---

668. C. Liebermann: Bemerkungen zu Herrn Herzig's Abhandlungen über Quercetin und Rhamnetin.

(Eingegangen am 27. December.)

Die in den Monatsheften für Chemie 1885, S. 1020—1047 von Herrn Herzig über Quercetin und Rhamnetin gemachten Mittheilungen nöthigen mich, wegen mannigfacher darin enthaltener irrthümlicher Angaben über meine und meiner Schüler Beobachtungen, zu einigen Gegenbemerkungen, die ich um so kürzer halten will, als mir augenblicklich in Folge anderweitiger Arbeiten neues experimentelles Material nicht zu Gebote steht.

1. Nach Herrn Herzig (S. 1022) sollen Hamburger und ich für die Darstellung des Di- (resp. Tri-) bromquercetins »ursprünglich« die Bromirung des Quercitrins und die nachträgliche Spaltung des bromirten Productes vorgeschrieben haben. Von einer solchen Vorschrift findet sich in unserer Abhandlung kein Wort; vielmehr haben wir die Verbindung stets durch Bromiren von Quercetin dargestellt. Herzig's Irrthum ist daher wohl kaum durch die Lectüre unserer Originalabhandlung, möglicherweise aber durch einen zufälligen Setzfehler, die Verwechslung der Ueberschriften »Acetylbromquercetin« und »Tetrabromquercetin« in Beilstein's Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 1826, veranlasst. Herzig's an diese vermeintliche Darstellungs-

weise geknüpften Folgerungen werden hierdurch gleichfalls gegenstandslos.

2. Ebensowenig habe ich bei meiner Wiederholung und theilweisen Berichtigung[1]) der früheren Arbeit von Hamburger und mir, wie Herzig, S. 1023, behauptet, eine neue Darstellungsweise des Tribromquercetins, sondern ausdrücklich angegeben, dass ich mich der früheren Darstellungsweise bedient hätte.

3. Für die Darstellung des Tetrabromquercitrins haben wir vorgeschrieben, 5 Theile Quercitrin mit 4 Theilen (4 Molekülen) Brom zusammenzubringen, wobei ein Bromüberschuss nicht schade. Das heisst doch wohl ein mässiger Ueberschuss über 4 Moleküle Brom und es erscheint nicht gerade besonders erstaunlich, dass Herzig bei einem anscheinend beliebigen Bromüberschuss zu einer auf die Bildung von Pentabromquercitrin hindeutenden Verbindung gelangt.

4. Nach Herzig's Angaben (S. 1032) soll es »gar keine Schwierigkeiten bieten, sich in den Besitz guten Quercitrins zu setzen«, vielmehr »das Präparat, welches von den meisten Firmen Deutschlands geliefert wird, im schlimmsten Fall nur einer sehr geringen Procedur bedürfen, um absolut rein zu sein«, ja (S. 1040) »die käuflichen Producte notorisch fast reines Quercitrin enthalten.« Da diese Angaben sich offenbar gegen meine gegentheiligen Bemerkungen richten, dass »von Trommsdorff, Merck, Schuchardt und Kahlbaum bezogenes Quercitrin sich mir, bis auf das recht reine Kahlbaum'sche, durchgehends als sehr nnrein erwies, namentlich auch Quercetin enthielt«, so muss ich demgegenüber meine Behauptungen bezüglich des s. Z. in meine Hände gelangten käuflichen Quercitrins durchaus aufrecht erhalten, und sogar hinzufügen, dass einige der käuflichen Präparate nur zum geringeren Theil aus Quercitrin bestanden. Möglich wäre es dagegen wohl, dass die Fabriken, in Folge meiner ausführlichen Angaben über die Darstellung reinen Quercitrins, jetzt ein reineres Präparat lieferten.

5. Bezüglich desselben Punktes macht Herzig ferner noch folgende, viel auffälligere Bemerkung (S. 1034): »Unterdessen ist die neue Abhandlung von Liebermann erschienen, in welcher er, entgegen seiner früheren Ansicht, angiebt, dass er gar kein Quercitrin des Handels rein gefunden habe, bis auf das, welches ihm von Kahlbaum als recht reines Quercitrin geliefert wurde. Ich habe mir sofort dasselbe Präparat von Kahlbaum kommen lassen, und die Untersuchung ergab bei der Spaltung ohne jede Reinigung 63.33 pCt. Quercetin.«

Es ist nun durchaus unrichtig, dass ich meine Ansicht über die Unreinheit des käuflichen Quercitrins je geändert hätte. In der ersten

[1]) Diese Berichte XVII, 1680.

Abhandlung ist vielmehr nur mitgetheilt, dass wir, »um zur Beurtheilung der Ansicht von Hlasiwetz, dass in verschiedenen Quercitronrinden Quercitrine mit verschiedenen Zuckergehalt und verschiedenen Zuckerarten vorkommen, Anhaltspunkte zu gewinnen«, ausser 3 von uns selbst dargestellten Quercitrinen, von Trommsdorff und von Schuchardt bezogene, verwendeten. Dass uns die letzteren lediglich als rohes Ausgangsmaterial dienten, geht aus der unmittelbar anschliessenden Bemerkung hervor, dass wir dieselben »weiter gereinigt[1])« haben.

Auch das später benutzte Kahlbaum'sche Quercitrin war nur ein relativ recht reines Material, das ich selbstverständlich erst durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser reinigte, und es ist mir unbegreiflich, wie Herzig darauf verfallen konnte, es für eine quantitative Spaltung als analysenrein zu benutzen. Zudem musste er wissen, dass ich dieses Quercitrin überhaupt gar nicht zur Spaltung in Quercetin und Isodulcit verwendet hatte.

6. Zur Prüfung auf reines Quercitrin und zur Gewinnung eines solchen hat aber Herzig gar nicht die von mir gegebene, wie ich glaube allein sichere, Vorschrift des Umkrystallisirens aus Wasser, wodurch man bei mehrfacher Wiederholung aus leidlichem Ausgangsmaterial bald ein reines Glykosid erhält, benutzt. Er wendet vielmehr auch zur Gewinnung des für die quantitative Spaltung bestimmten Quercitrins Krystallisationen aus 30—40procentigem Alkohol an, welche bei ursprünglicher Anwesenheit von Quercetin stets ein quercetinhaltiges Quercitrin liefern müssen. Dafür erscheint das Mehr von $2^1/_2$ pCt. im Quercetingehalt, welches Herzig durchschnittlich gegen unsere früheren Resultate findet, nicht gerade auffallend, zumal Herzig auch noch ganz andere relative Verhältnisse von Glykosid, Wasser, Säure und Reactionsdauer benutzt, von denen die Resultate der Spaltung von Glykosiden denn doch auch in gewissem Grade beeinflusst zu werden pflegen. — Ich will hiermit indessen gar nicht behaupten, dass Herzig's Zahlen nicht vielleicht richtiger sein könnten, als die von mir und Hamburger erhaltenen; nur scheint mir der Beweis dafür, dass sie es wirklich sind, bisher nicht erbracht. Wie ein Blick auf die Literatur dieser und ähnlicher natürlicher Substanzen zeigt und aus Gründen, die ich in der Abhandlung über die Gelbbeeren [1]) ausführlich entwickelt habe, haben die Resultate der einzelnen Beobachter oft in noch viel stärkerer Weise geschwankt, bis man durch neue theoretische Einblicke den Grund der Differenzen erkannte und beseitigen lernte.

7. Gleich ungenaue Angaben hat Hr. Herzig auch betreffs der Arbeit von Hörmann und mir über das Rhamnetin gemacht. Die

[1]) Diese Berichte XII, 1179.

von uns für das Rhamnetin ermittelte Formel ist nicht, wie Herzig mehrfach angiebt, $C_{12}H_8O_5$, sondern $C_{12}H_{10}O_5$. Das Dibenzoyl- und Dipropionylrhamnetin haben wir nicht als gelbe Verbindungen beschrieben, wie Herzig anführt, indem er zugleich aus der gelben Farbe bezüglich der Constitution der Verbindungen weitere Schlussfolgerungen zieht; vielmehr wurden beide Verbindungen in den Annalen als »fast farblos«, in der Notiz in diesen Berichten die erstere als »fast farblos«, die letztere als »schwach gelblich« bezeichnet, so dass die Verbindungen wohl eher als farblos zu betrachten sein dürften.

8. Einen nächsten Zusammenhang zwischen Quercetin und Rhamnetin haben schon vor Hrn. Herzig nicht allein Hörmann und ich[1]), sondern wohl auch die meisten früheren Beobachter vermuthet, und wegen der ungemeinen Aehnlichkeit dieser Verbindungen vermuthen müssen. Einen Beweis, dass beide Verbindungen in dem von Herzig angenommenen Anhydridverhältniss zu einander stehen, kann ich aber in dessen Versuchsresultaten nicht finden.

669. R. Kayser: Ueber das Lokao oder chinesische Grün.

(Eingegangen am 27. December.)

Als Lokao oder Lukaou kommt ein grüner Farbstoff im Handel vor, der in China angeblich aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Das Lokao wurde zuerst im Jahre 1848 von Daniel Koechlin-Schouch in einem von China nach Europa gelangten grünen Baumwollengewebe vorgefunden und später von Persoz in seinen allgemeinen Eigenschaften untersucht[2]). Nach einer Reihe von Jahren ist dann das chinesische Grün der Gegenstand etwas eingehenderer Untersuchungen gewesen, welche L. Cloëz und E. Guignet[3]) ausführten. Nach den Letztgenannten ist das chinesische Grün ein Farbenlack, der 26.2 pCt. Asche hinterlässt und durch Wasser nach und nach gelöst wird. Durch kohlensaures Ammonium wird dem Lokao die färbende Substanz entzogen und bleibt dieselbe nach dem Verdampfen der Lösung in Verbindung mit Ammonium zurück. Der Farbstoff, den Cloëz und Guignet Lokaïn nannten, ist nach ihnen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 299.

[2]) M. P. Schützenberger, die Farbstoffe 1870, Bd. II, p. 469ff.

[3]) Diese Berichte V, 388, 389.

nach der Formel $C_{28}H_{34}O_{17}$ zusammengesetzt. Die in Wasser mit blauer Farbe lösliche Ammoniumverbindung wird durch Zusatz von Weingeist aus der Lösung abgeschieden und entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{33}O_{17}NH_4$. Cloëz und Guignet fanden ferner, dass Lokaïn durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme in Glucose und Lokaëtin ($C_9H_8O_5$) zerlegt werde, welches letztere eine in Wasser und kohlensaurem Ammonium nicht lösliche violette amorphe Substanz bildete. Die genannten Chemiker erhielten bei der Behandlung des Lokaëtins mit Salpetersäure Oxalsäure und einen gelben, krystallisirbaren Körper; durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhielten sie einen grünen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_6O_4$. L. Cloëz und E. Guignet bestätigten schliesslich noch die Angaben, welche Persoz hinsichtlich der Einwirkung reducirender Agentien auf den Farbstoff des Chinagrün gemacht hatte.

Anderweitige Angaben über das Lokao, als die im Vorstehenden angeführten, scheinen in der Literatur nicht vorhanden zu sein.

Die äussere Beschaffenheit des Lokao ist noch heute die gleiche, wie sie von Persoz beschrieben wurde. Es bildet dünne, etwas gebogene Scheiben von 1—4 mm Dicke und 20—40 mm Seitenlänge; sie haben eine blaue Farbe und gleichzeitig violetten und grünen Schimmer, sind leicht zerbrechlich, aber schwierig zu pulverisiren, da sie unter dem Pistill zusammenballen.

Bei der äusseren Uebereinstimmung des zur folgenden Untersuchung verwandten Lokao mit vorstehender Beschreibung unterschied es sich dennoch durch einen weit höheren Gehalt an mineralischen Beimengungen (47.5 pCt., meist Thon und Calciumcarbonat, Persoz fand 28.8 pCt. Aschenbestandtheile).

Nach dem Vorgange von L. Cloëz und E. Guignet wurde das chinesische Grün mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium wiederholt ausgezogen, die zusammengegossenen Auszüge filtrirt und hierauf mit etwa dem doppelten Volum Weingeist von 90 pCt. versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde der durch den Weingeistzusatz entstandene tiefblaue Niederschlag von der darüberstehenden braungelben Flüssigkeit durch Filtration befreit und noch so lange mit 70 procentigem Weingeist ausgewaschen, bis das Filtrat kaum gefärbt ablief. Der bei mässiger Wärme getrocknete Rückstand bildete eine bronceglänzende Masse, welche zu einem blauschwarzen Pulver zerreiblich war. Die getrocknete Masse wurde noch weiter wiederholt durch Auflösen in Wasser unter etwas Ammoniakzusatz und Fällung mit Weingeist gereinigt. Schliesslich wurde die zuletzt erhaltene Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut im Dampfbade unter tropfenweiser Zufügung vom Ammoniakflüssigkeit eingedunstet und dann erkalten gelassen. Auf diese Weise wurde

eine reichliche Menge kleiner bronceglänzender Krystalle erhalten, die sich ebenso wie die bronceglänzende, nichtkrystallinische Masse zu einem schwarzblauen Pulver zerreiben liessen.

Die Untersuchung der erhaltenen Substanz ergab in ihr das Vorhandensein von Ammoniak neben einer Säure, die, um ihre Herkunft anzudeuten, Lokaonsäure genannt werden mag.

Lokaonsäure, $C_{42}H_{48}O_{27}$. Die Ammonium-Verbindung der Lokaonsäure wurde in Wasser gelöst und mit der zur Bildung von Ammoniumoxalat erforderlichen Menge von Oxalsäure in wässeriger Lösung versetzt. Der entstandene tiefblaue, flockige Niederschlag wurde, nach Entfernung des entstandenen Ammoniumoxalates durch Auswaschen, bei 100° C. getrocknet. Die so erhaltene Lokaonsäure bildet eine pulverige, blauschwarze Masse, die durch Druck Metallglanz annimmt. Die aschen- und stickstofffreie Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{42}H_{48}O_{27}$
C	50.96	50.87	51.00	51.22 pCt.
H	4.92	5.08	5.10	4.87 »
O	—	—	—	43.90 »

Die aus den vorstehenden Analysen berechnete Zusammensetzung der Lokaonsäure entspricht sonach der Formel: $C_{42}H_{48}O_{27}$.

Die Lokaonsäure ist in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol unlöslich, sie wird von einer verdünnten Lösung von Ammoniak sowie von Kaliumhydroxyd sowie Natriumhydroxyd leicht mit rein blauer Farbe gelöst, welche durch Reductionsmittel, besonders durch Schwefelwasserstoff, in eine blutrothe umgewandelt wird, die sich an der Luft jedoch sehr bald in eine rein grüne verwandelt.

Ammoniumverbindungen der Lokaonsäure.

1. Monoammoniumverbindung, $C_{42}H_{47}O_{27} . NH_4$. Wird die vorhin beschriebene krystallinische Ammoniumverbindung der Lokaonsäure bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, so verliert sie Ammoniak, ohne jedoch ihre äussere Beschaffenheit zu verändern oder ihre Löslichkeit in Wasser zu verlieren. Die Analyse der Verbindung gab dann nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	III.
C_{42}	50.35	50.66	50.52	—	— pCt.
H_{51}	5.09	5.17	5.16	—	— »
O_{27}	43.15	—	—	—	— »
N	1.39	—	—	1.54	1.48 »

2. Diammoniumverbindung, $C_{42}H_{46}O_{27} . (NH_4)_2$. Benetzt man in einem Porzellanschälchen die Krystalle der Monoammoniumverbindung mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit und lässt über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte trocknen, so hinterbleibt ein krystallinischer Körper von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung. Es sind jedoch jetzt zwei Moleküle Ammoniak an Lokaonsäure gebunden vorhanden, wie aus den folgenden analytischen Resultaten hervorgeht:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C_{42}	49.50	49.22	—	—	pCt.
O_{54}	5.30	5.51	—	—	»
O_{27}	42 43	—	—	—	»
N_2	2.75	—	2.84	2.91	»

Die Diammoniumverbindung fängt bereits bei 40° C. an einen Theil ihres Gehaltes an Ammoniak zu verlieren und in die Monoammoniumverbindung überzugehen.

Die von Guignet für sein Lokaïnammonium angenommene Zusammensetzung $C_{28}H_{33}O_{17} . NH_4$ verlangt C 50.98, H 5.61, O 41.27, N 2.12 pCt.; da der dieser Zusammensetzung zukommende Stickstoffgehalt etwa in der Mitte zwischen dem Gehalte an Stickstoff liegt, welchen die Monoammoniumverbindung gegenüber der Diammoniumverbindung besitzt, so hat allem Anscheine nach bei den Untersuchungen Guignet's ein Gemenge der beiden Ammoniumverbindungen vorgelegen.

Baryumverbindung der Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}BaO_{27}$.

Versetzt man die Lösung der Diammoniumverbindung mit einer Lösung von Baryumchlorid, so entsteht eine reine dunkelblaue flockige Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ein tiefblaues Pulver mit Bronceglanz darstellt. Die so dargestellte Baryumverbindung war wie folgt zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C_{42}	45.04	44.92	44.34	pCt.
H_{46}	4.11	4.21	4.13	»
Ba	12.24	12.09	12.13	»
O_{27}	38.60	—	—	»

Die Baryumverbindung ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Bleiverbindung der Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}PbO_{27}$.

Man versetzt die Diammoniumverbindung mit Bleizuckerlösung, wäscht und trocknet den entstandenen tiefblauen pulverigen Niederschlag bei 100° C. Es hinterbleibt die Bleiverbindung als schwarz-

blaues Pulver mit Bronceglanz. Die angegebene Formel verlangt 17.41 pCt. Pb, gefunden wurden bei zwei Bestimmungen: I. 17.58, II. 17.65 pCt.

Kaliumverbindung der Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}K_2O_{27}$.

Zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Diammoniumverbindung der Lokaonsäure fügt man die dreifache Menge Weingeist, in welchem man eine ausreichende Menge Kaliumhydroxyd gelöst hat. Man erhält so die Kaliumverbindung der Lokaonsäure als dunkelblauen, pulverigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. eine dunkelblaue Masse bildet, welche sich leicht zu einem indigblauen Pulver mit Kupferglanz zerreiben lässt. Die angenommene Formel verlangt 7.35 pCt. Kalium; gefunden wurden: I. 6.85 pCt., II. 7.09 pCt. Kalium.

Eine der Monoammoniumverbindung entsprechende Verbindung des Kaliums mit der Lokaonsäure herzustellen, gelang nicht.

Das Spectrum der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokaonsäure zeigt in verdünnter Lösung völlige Absorption von roth und gelb, während im übrigen Theil des Spectrums keinerlei Absorption auftritt.

Einwirkung verdünnter Säuren auf Lokaonsäure.

Bereits L. Cloëz und E. Guignet beobachteten bei ihrer bereits mehrfach erwähnten Untersuchung die Spaltung der von ihnen Lokaïn genannten Lokaonsäure durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme in einen violetten Körper und in ein von ihnen als Glucose betrachtetes Kohlehydrat. Um die hierbei entstehenden Körper genauer kennen zu lernen, wurden 20 g der Monoammoniumverbindung der Lokaonsäure in 600 ccm Wasser gelöst, zu welcher Lösung 20 g Schwefelsäure mit 200 ccm Wasser gemischt gefügt wurden. Unter Hindurchleiten von Kohlensäure wurde hierauf die ganze Mischung etwa eine Stunde hindurch im Dampfbade erwärmt und dann unter fortdauerndem Hindurchleiten von Kohlensäure erkalten gelassen. Hierauf wurde die grünlich braune Ausscheidung auf ein Filter gebracht und von der gelblich gefärbten, Schwefelsäure enthaltenden Lösung befreit. Die Ausscheidung dient zur Reindarstellung der Lokansäure, die Lösung zur Gewinnung des entstandenen Kohlehydrates: der Lokaose.

Lokansäure, $C_{36}H_{36}O_{21}$. Die wie beschrieben erhaltene Ausscheidung von Lokansäure lässt sich durch Auswaschen mit Wasser nicht völlig von Ammoniumsulfat befreien; sobald die freie Schwefelsäure durch Auswaschen zum grösseren Theile entfernt ist, nimmt der

Niederschlag unter Uebergehen der grünlichen Färbung in eine violette eine schleimige Beschaffenheit an und verstopft die Poren des Filters. Die Reindarstellung der Lokansäure in einer für die Analyse geeigneten Form gelang nur auf folgende Weise. Sobald die schleimige Beschaffenheit des Filterinhaltes auftrat, wurde letzterer in ein Becherglas gespült und mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch eine tief blauviolette Lösung erzielt wurde. Nach dem Filtriren wurde die erhaltene Lösung mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure schwach übersättigt, wobei sich die Lokansäure als blauvioletter, pulveriger Körper abschied, welcher nach völligem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver darstellte, welches durch Druck Bronceglanz annahm.

Die so dargestellte Lokansäure ist in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform unlöslich, leicht löslich jedoch in verdünnten Alkalien mit violettblauer Farbe, welche jedoch bei sehr weit fortgesetzter Verdünnung in Rosa übergeht.

Die Untersuchung der Lokansäure ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C_{36}	53.73	53.44	53.50	53.56	pCt.
H_{36}	4.47	4.59	4.43	4.62	»
O_{21}	41.79	—	—	—	»

Die von Guignet angenommene Zusammensetzung für sein Lokaëtin nach der Formel $(C_9H_8O_5)^x$ verlangt C 52.42, H 3.88, O 43.68, die Differenz zwischen den von Guignet erhaltenen Zahlen und den bei den Analysen I—III gefundenen erklärt sich aus der bereits angedeuteten Schwierigkeit bei der Reindarstellung der Lokansäure, besonders betreffs der Entfernung des Ammoniumsulfats aus der schleimig gewordenen Masse.

Die bei 100° C. getrocknete Lokansäure giebt bei 120° C. ein Molekül Wasser ab, wie daraus hervorgeht, dass bei zwei Wasserbestimmungen, welche bei 120° C. ausgeführt wurden, 2.35 pCt. und 2.42 pCt. Wasser erhalten wurden; die Rechnung verlangt 2.22 pCt. Die Wasserabspaltung geht ohne weitere Zersetzung vor sich und besitzt die Lokansäure nach derselben das gleiche Verhalten zu Lösungsmitteln und Fällungsmitteln wie vorher.

Ammoniumverbindung der Lokansäure, $C_{36}H_{35}O_{21} . NH_4$.

Lokansäure, in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, giebt auf Zusatz von dem doppelten Volum Weingeist eine blauviolette, flockige Ausscheidung einer Ammoniumverbindung der Lokansäure. Die ausgewaschene und bei 100° C. getrocknete Ausscheidung bildet eine kupferglänzende Masse, welche sich zu einem schwarzblauen Pulver

zerreiben lässt. Der Körper ist in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich, die in starker Verdünnung rosa erscheint.

Die Verbindung besass folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C_{36}	52.61	52.25	52.32	—	pCt.
H_{39}	4.75	4.81	4.92	—	»
O_{21}	40.92	—	—	—	»
N	1.70	—	—	1.82	»

Die Versuche, eine Diammoniumverbindung der Lokansäure, wie sie bei der Lokaonsäure erhalten wurde, darzustellen, ergaben negative Resultate.

Baryumverbindung der Lokansäure, $C_{36}H_{34}BaO_{21}$.

Die Lösung der Ammoniumverbindung, mit etwas Ammoniakflüssigkeit versetzt, giebt auf Zusatz von Baryumchloridlösung eine blaue, flockige Ausscheidung, die, vor dem Zutritt von Kohlensäure geschützt, nach einigen Tagen pulverig krystallinisch wird. Die Verbindung bildet nach dem Trocknen bei 100° C. ein schwarzblaues Pulver mit Metallglanz, welches unlöslich in Wasser und Weingeist ist.

Die Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{36}	46.00	45.82	45.66	pCt.
H_{34}	3.62	3.65	3.83	»
Ba	14.58	14.48	14.93	»
O_{21}	35.78	—	—	»

Bleiverbindung der Lokansäure, $C_{36}H_{34}PbO_{21}$.

Die Ammoniumverbindung der Lokansäure liefert auf Zusatz einer Bleizuckerlösung eine blaue Ausscheidung, die ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet ein blauschwarzes Pulver mit Metallglanz darstellt. Die Zusammensetzung der Verbindung ist folgende:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{36}	42.81	42.24	—	pCt.
H_{34}	3.36	3.57	—	»
Pb	20.51	—	21.05	»
O_{21}	33.32	—	—	»

Das Spectrum der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokansäure ist bei Anwendung stark verdünnter Lösungen, deren Färbung jedoch noch nicht in rosa übergegangen ist, ein sehr charakteristisches und zeigt völlige Absorption von Gelb und Gelbgrün. An anderen

Stellen des Spectrums ist keinerlei Absorption wahrnehmbar. Von dem Spectrum der Verbindungen der Lokaonsäure ist jenes der Verbindungen der Lokansäure schon durch die völlige Absorption des Roth bei ersterem unterschieden.

Lokaose, $C_6H_{12}O_6$.

Das bei der Ausscheidung der Lokansäure erhaltene Filtrat wurde durch Erwärmen mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, dann filtrirt und bis zur Trockne eingedunstet. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge Weingeist behandelt, hierauf von einer geringen, bräunlichen, flockigen Ausscheidung abfiltrirt und dann von Weingeist befreit. Die noch schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde dann mit Thierkohle entfärbt und die hierdurch erhaltene wasserhelle Flüssigkeit eingedunstet bis fast zur Trockne, dann mit etwa der fünffachen Menge heissen Weingeistes aufgenommen und zum langsamen Verdunsten über Chlorcalcium hingestellt. Nach einiger Zeit hatte eine reichliche Abscheidung von kleinen, nadelförmigen Krystallen stattgefunden. Dieselben wurden gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_6	40.00	39.72	39.60	pCt.
H_{12}	6.67	6.85	6.90	»
O_6	53.33	—	—	»

Die Lösung der Lokaose scheidet aus Fehling's Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, in der Siedhitze sofort Kupferoxydul aus, sie reducirt Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, giebt mit Eisenchlorid keinerlei Farbenerscheinung.

Um den Reductionswerth der Lokaose zu Fehling's Lösung festzustellen, wurde eine 1 procentige Lösung der ersteren hergestellt und nach der für die Bestimmung der Glucose von Allihn gegebenen Methode vorgegangen. Drei Versuche ergaben folgende Resultate:

I. 100 g Lokaose: 95.6 g Kupfer; II. 100 g Lokaose: 95.1 g Kupfer; III. 100 g Lokaose: 95.4 g Kupfer.

Da nach Allihn 100 g Glucose in 1 procentiger Lösung 195 g Kupfer entsprechen, so beträgt der Reductionswerth der Lokaose, im Mittel zu 95.4 angenommen, fast genau nur die Hälfte des Reductionswerthes der Glucose. Von der Glucose unterscheidet sich die Lokaose übrigens auch noch durch ihre optische Passivität.

Der Vorgang bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Lokaonsäure ist sonach folgender: $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$. Nimmt man an, dass in der Lokansäure ein Molekül Wasser, weil bei

120° C. ohne weitere Zersetzung der Lokansäure entfernbar, als Hydratwasser vorhanden sei, so erfolgt der Vorgang selbstverständlich unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser.

Um die Richtigkeit des Spaltungsvorganges, wie er eben angegeben worden ist, zu controliren, wurde eine bestimmte Menge Lokaonsäure in Form der Diammoniumverbindung mit Schwefelsäure in der bereits angegebenen Weise behandelt. In dem auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrate wurde der Gehalt an Lokaose unter Zugrundelegung des bereits gefundenen und angegebenen Reductionswerthes bestimmt.

Nach der angegebenen Spaltungsformel der Lokaonsäure müssen 100 Theile derselben 18.28 Theile Lokaose liefern; gefunden wurden bei drei Bestimmungen je 18.6; 18.0; 18.7 pCt.

Einwirkung von Reductionsmitteln auf Lokaonsäure und Lokansäure.

Es ist bereits angeführt worden, dass die Farbe der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokaonsäure durch Reductionsmittel, besonders durch Schwefelwasserstoff, eine blutrothe wird. Eine gleiche Farbenerscheinung zeigen auch die entsprechenden Verbindungen der Lokansäure. Die Veränderlichkeit der hierdurch entstehenden Reductionsproducte ist jedoch eine so grosse, dass es nicht gelang, dieselben zu isoliren. Von den zahlreichen Versuchen, die angestellt wurden, um diesen Zweck zu erreichen, mag nur einer angeführt werden, wenngleich auch dieser nur zweifelhafte Resultate lieferte. Lokaonsaures Ammonium wurde in Wasser gelöst und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Auf Zusatz von Weingeist entstand eine rothbraune, flockige Ausscheidung, die nach mehrtägigem Stehenlassen, vor dem Zutritte der Luft geschützt, die Form von Krystallschuppen angenommen hatte; dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoff haltendem verdünntem Weingeist ausgewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. So wurden olivenbraune Krystallschuppen ohne Metallglanz erhalten.

Um mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen fand eine mehrmalige Behandlung der Krystallschuppen mit Schwefelkohlenstoff statt und zwar so oft, bis letzterer rückstandfrei verdunstete. Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	49.0	49.24	—	—	pCt.
H	4.82	5.35	—	—	»
S	—	—	4.21	4.7	»

Es könnte nach den vorstehenden analytischen Resultaten den Anschein haben, als ob eine Aufnahme von Schwefel, vielleicht unter

gleichzeitiger Reduction stattgefunden habe, jedoch erscheint es zu gewagt, aus dem Vorstehenden einen bestimmten Schluss zu ziehen. Der untersuchte Körper löste sich übrigens in Wasser leicht mit blutrother Farbe, die unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft schnell in Grün, jedoch nicht in das ursprüngliche Blau der Lokaonsäure überging. Bemerkt mag noch werden, dass der untersuchte Körper stickstofffrei war.

Die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auf Lokaonsäure oder Lokansäure entstandene blutrothe Lösung besitzt ein für sie charakteristisches Spektrum, in welchem sich im Grün zwei nebeneinander befindliche starke Absorptionsstreifen befinden: ausserdem sind die blauen und violetten Theile des Spektrums völlig absorbirt.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Lokansäure.

Trägt man Lokansäure unter Umrühren in Vitriolöl, wobei für Abkühlung der sich sonst stark erwärmenden Mischung gesorgt werden muss, so entsteht eine Lösung von kirschrother Farbe; letztere geht bei mehrtägigem Stehenlassen in eine bräunliche über. Giesst man die Lösung der Lokansäure in Schwefelsäure in ein mehrfaches Volum Wasser, so entsteht eine reichliche braunrothe, flockige Ausscheidung.

Die gesammelte und ausgewaschene Ausscheidung wurde wiederholt in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und aus der braunrothen Lösung wieder durch Uebersättigen derselben mittelst Salzsäure abgeschieden und zwar so oft, bis die Ausscheidung, auf ein Filter gebracht, ein wasserhelles Filtrat lieferte. Die so gereinigte Masse stellt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ein rothbraunes Pulver ohne Metallglanz dar.

Die Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{36}	60.50	60.08	60.17	pCt.
H_{26}	3.64	3.55	3.69	»
O_{16}	35.86	—	—	»

Die Prüfung der Substanz auf einen Gehalt an Schwefel ergab ein negatives Resultat. Sie ist sonach aus der Lokansäure durch Austritt von $5\,H_2O$ entstanden: $C_{36}H_{36}O_{21} - 5\,H_2O = C_{36}H_{26}O_{16}$.

Löst man den Körper $C_{36}H_{26}O_{16}$ in verdünnter kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit und fügt Baryumchloridlösung hinzu, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. eine bronzeglänzende Masse liefert. Der Baryumgehalt

derselben wurde nach zwei Bestimmungen zu 16.4 pCt. und 16.56 pCt. gefunden. Es entspricht der gefundene Baryumgehalt der Verbindung $C_{36}H_{24}BaO_{16}$, welche 16.1 pCt. Baryum verlangt.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Lokansäure.

Man löst Lokansäure in der fünffachen Menge einer 50procentigen Lösung von Kaliumhydroxyd und erwärmt die braunrothe Lösung bis nicht ganz zum Sieden, lässt erkalten, verdünnt mit der zehnfachen Menge Wasser, filtrirt und übersättigt schwach mit Salzsäure. Die entstandene braune, flockige Ausscheidung sondert man durch Filtriren von der schwach sauren Lösung. Letztere ist schwach gelblich gefärbt und gelang es nach der von Hlasiwetz und Pfaundler[1]) angegebenen Methode, aus derselben Krystallblättchen zu erhalten, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gab und Fehling'sche Lösung, besonders in der Wärme reducirte. Mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit wurde der von Weselsky[2]) als für Phloroglucin charakteristische zinnoberrothe Niederschlag von Azobenzolphloroglucin erhalten. Das Vorhandensein von Phloroglucin fand seine Bestätigung auch durch die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle.

Für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ berechnet sich Kohlenstoff 44.44, Wasserstoff 6.18, Sauerstoff 49.38 pCt. Gefunden wurden: Kohlenstoff 44.35, Wasserstoff 6.02 pCt.

Die auf dem Filter gesammelte braune Ausscheidung wurde ausgewaschen und getrocknet. Der pulverige Trockenrückstand wurde mit siedendem Weingeist behandelt, in welchem er sich fast vollständig mit brauner Farbe löste. Nach Entfernung des Weingeistes hinterblieb ein brauner pulveriger Körper, der sich nicht in Wasser, leicht jedoch in verdünnten Alkalien mit kirschbrauner Farbe löste. Die weingeistige Lösung reagirte sauer. Der seiner Abkunft von der Lokansäure wegen Delokansäure genannte, bei 100° C. getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C	63.00	62.89	62.80 pCt.
H	3.34	3.29	3.39 »

Die sich hieraus ergebende Zusammensetzung nach der Formel $C_{15}H_9O_6$ verlangt Kohlenstoff 63.16, Wasserstoff 3.15, Sauerstoff 33.70 pCt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1864, 560. Schützenberger, die Farbstoffe Bd. II, 409.

[2]) Diese Berichte VIII, 967; IX, 216.

Die alkalische Lösung von Delokansäure reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, schneller in der Wärme. Mit Zinkstaub erhitzt lieferte die Delokansäure keine flüchtige Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, wohl aber reichlich letzteren.

Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Lokansäure findet sonach folgender Vorgang statt:

$$C_{36}H_{36}O_{21} = 2C_{15}H_9O_6 + C_6H_6O_3 + 6H_2O.$$

Wendet man eine mehr concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd an. oder erhitzt man längere Zeit zum Sieden, ohne das verdunstende Wasser zu ersetzen, so entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas und es tritt Zersetzung der Delokansäure ein, deren Producte einstweilen nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Lokansäure.

Es wurden 10 Theile Lokansäure mit 300 Theilen Wasser verrieben und dann 50 Theile Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 zugesetzt, das Ganze wurde im Dampfbade erwärmt. Es trat eine starke Entwickelung von Gasen auf, unter welchen sich, ausser Oxyden des Stickstoffs, reichliche Mengen von Kohlensäure befanden. Nach Aufhören der Gasentwickelung und vor dem Erkalten wurde filtrirt. Aus dem im Dampfbade bis auf etwa 100 Theile eingedunsteten, braungelb gefärbten Filtrate schieden sich bei längerem Stehen rothgelbe Krystallschuppen ab, die gesammelt, in wenig heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten sich als rothgelbe Krystalltäfelchen abschieden, die in Aether und Weingeist leicht mit gelber Farbe löslich waren. Die Annahme, dass Nitrophloroglucin $C_6H_5(NO_2)O_3$ vorliege, fand durch die Analyse der Krystalle ihre Bestätigung, da Kohlenstoff 41.85, Wasserstoff 3.20, Stickstoff 8.46 pCt gefunden wurden; Nitrophloroglucin enthält Kohlenstoff 42.10, Wasserstoff 2.92, Stickstoff 8,18, Sauerstoff 46.80 pCt. Zu bemerken ist noch, dass in dem gelb gefärbten, Nitrophloroglucin enthaltenden, Filtrate Oxalsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Ein brauner, in Weingeist leicht mit brauner Farbe, in Wasser nicht löslicher pulveriger Körper, der bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Lokansäure entstand, bedarf noch weiterer Untersuchung.

Das Lokao oder chinesische Grün enthält sonach, wie sich aus vorstehenden Untersuchungen ergiebt, an Kalk und Thonerde gebunden, einen blauen Farbstoff: die Lokaonsäure, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren in ein Kohlehydrat, welches nicht Glucose ist, und in einen violetten Farbstoff: die Lokansäure, zerfällt. Die Lokansäure zerfällt durch Einwirkung einer mässig concentrirten Lösung von Ka-

liumhydroxyd in Phloroglucin und einen kirschbraunen Farbstoff: die Delokansäure. Von den gefärbten Lösungen der einzelnen Säuren sind jene der Lokaonsäure und der Lokansäure durch charakteristische Absorptionsspectra ausgezeichnet.

Chemisches Laboratorium des Bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg.

670. C. Stoehr: Ueber Sulfonsäuren des Strychnins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

Im letzten 9. Hefte der Wiener Monatshefte für Chemie S. 844 veröffentlichen Loebisch und Schoop in einer Abhandlung über Strychnin die Ergebnisse der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, von Brom und von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Alkaloïd. Durch Sulfurirung hofften sie für die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geeignetere Producte zu erlangen, als dies das Strychnin selbst ist für die Oxydation in saurer Lösung. In der gleichen Absicht habe auch ich Sulfosäuren des Strychnins dargestellt und würde nun von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand nehmen, wenn nicht meine Resultate von denen der genannten Herren völlig abweichende wären. Trotzdem dieselben sich bemüht, die Versuchsbedingungen auf das mannichfachste zu variiren, ist es denselben — wie die Abhandlung zeigt — kaum gelungen, ihre Absicht zu erreichen. Meine Versuche haben mich in einfacher Weise und was die Ausbeute anbelangt nahezu quantitativ zu einer Monosulfosäure und einer Disulfosäure des Strychnins geführt, über die ich hier in Kürze berichten möchte, deren weitere Untersuchung mir vorbehaltend.

Krystallisirtes Strychnin, bezogen von Trommsdorf-Erfurt, Schmelzpunkt 265—266°, geht beim Erhitzen mit der nöthigen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure schon bei Temperaturen unter 100° C., jedenfalls aber und vollständig bei 100° C. in eine Monosulfosäure über. Nach citirter Abhandlung soll Strychnin unter diesen Bedingungen sich nicht verändern. Das zur Darstellung von Sulfosäuren beliebte Verfahren des Auskochens mit Baryumcarbonat ist hier nicht zweckmässig. Die Sulfosäure ist in Wasser so schwer löslich, dass

sie beim theilweisen Neutralisiren der Schwefelsäure mittelst Ammoniak ausfällt, im Ueberschuss desselben wieder leicht sich lösend.

Die so gewonnene Strychninmonosulfosäure ist ein farbloser oder schwach gelb gefärbter Körper, der sowohl in Wasser und noch mehr in Alkohol sehr schwer löslich ist. Krystallisirt konnte bis jetzt die Säure selbst nicht erhalten werden, wohl aber aus der Lösung in concentrirter Salzsäure farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, wahrscheinlich des salzsauren Salzes. Der von Loebisch und Schoop als Monosulfosäure bezeichnete Körper bildet nach ihren Mittheilungen eine spröde, durchscheinende, hellgelbe und in Wasser zerfliessliche Masse.

Von den Salzen der Monosulfosäure ist das Ammoniaksalz wohl am leichtesten löslich in Wasser und kann durch Concentration der wässrigen Lösung nicht gewonnen werden, da es hierbei Zersetzung erleidet, wohl aber durch Ausfällen mittelst Alkohol.

Das Kalisalz sowie das Natronsalz werden aus der concentrirten Lösung der Säure in Ammoniak durch Kalilauge resp. Natronlauge als farblose Niederschläge gefällt, die besonders in den betreffenden Laugen schwer löslich sind, aber beim Verdünnen mit Wasser leicht in Lösung gehen.

Die Salze der alkalischen Erden sind schon schwerer löslich in Wasser. Das Baryumsalz scheidet sich aus der Lösung der Sulfosäure in Ammoniak auf Zusatz von Baryumchlorid als farbloser, amorpher Niederschlag ab. Auch durch Kochen der freien Säure mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt kann dasselbe dargestellt werden, doch ist diese Darstellungsweise wegen starker Rothfärbung unter theilweiser Zersetzung nicht vortheilhaft. So gewonnene Präparate enthielten nur 12.0 und 12.7 pCt. Baryum statt der verlangten 14.2 pCt. Baryum.

Eine Barytbestimmung des nach der ersten Methode dargestellten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{21}N_2O_2 . SO_3)_2Ba$
Ba	14.3	14.2 pCt.

Die von Loebisch und Schoop als Barytsalz analysirte Säure ergab 15.8 pCt. Baryum und 10.37 pCt. Schwefel statt 6.6 pCt. Schwefel nach der obigen, auch von ihnen angenommenen Formel, aus der sie irrthümlicher Weise 10.17 pCt. Schwefel berechnen.

Das Calciumsalz, wie das vorhergehende dargestellt, ist ebenfalls in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich.

Bleisalz und Kupfersalz sind schwer lösliche Niederschläge. Eine Strychnindisulfosäure erhält man leicht und quantitativ durch Erhitzen von Strychnin mit reiner concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid auf 150°. Schon bei 120° ist soviel Strychnin in Disulfosäure verwandelt, dass ein aus dem Erhitzungs-

gemisch dargestelltes Barytsalz 20.0 pCt. Baryum enthält, statt 21.7 pCt. Baryum, das von dem reinen Salz verlangt wird. Nach dem Erhitzen trägt man die ziemlich dunkel gefärbte, indess kaum nach schwefliger Säure riechende Masse in Wasser, neutralisirt mit Baryumcarbonat und dampft das Filtrat ein. Zersetzung wie bei der Monosulfosäure tritt hier nicht ein oder doch nur minimal. Mittelst Alkohol-Aether kann das Barytsalz vollständig abgeschieden werden.

Dieses neutrale Baryumsalz fällt durch Alkohol aus der wässrigen Lösung als farbloser, amorpher Körper. Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet es sich krystallinisch ab in farblosen Täfelchen, oder schön ausgebildeten mikroskopischen Würfeln mit häufiger Zwillingsbildung. Bei einer Barytbestimmung ergaben 0.3652 g 0.1327 g $BaSO_4$:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O_2<\begin{smallmatrix}SO_3\\SO_3\end{smallmatrix}>Ba$
Ba	21.35	21.78 pCt.

Die übrigen neutralen Salze sind ebenfalls in Wasser viel leichter löslich als die der Monosulfosäure.

Neben den neutralen existirt auch eine Reihe von sauren Salzen. Das saure Baryumsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes auf Zusatz von Salzsäure, in einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge, nach wenigen Augenblicken als schwach gelb gefärbtes amorphes Pulver ab. Es ist also in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz. 0.3958 g gaben 0.0841 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. für $\begin{smallmatrix}C_{22}H_{20}N_2O_2<\begin{smallmatrix}SO_3H\\SO_3\end{smallmatrix}\\C_{21}H_{20}N_2O_2<\begin{smallmatrix}SO_3\\SO_3H\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}>Ba$
Ba	12.4	12.2 pCt.

Die freie Disulfosäure gewinnt man zweckmässig aus dem Barytsalz. Man fällt aus der wässrigen Lösung desselben das Baryum geradeauf mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat ein und scheidet die Säure mittelst Alkohol ab. So dargestellt bildet dieselbe einen farblosen, amorphen, in Wasser leicht löslichen Körper. In Alkohol und besonders in Aether ist die Disulfosäure kaum löslich, etwas in Benzol. Einen eigentlichen Schmelzpunkt konnte bei ihr so wenig als bei der Monosulfosäure gefunden werden. Bei 300° war sie zum Theil unter Dunkelfärbung zersetzt. Höher erhitzt zersetzt sie sich völlig unter lebhafter Gasentwickelung und Zurücklassung von viel und sehr schwer verbrennlicher Kohle.

Ueber die Oxydation dieser beiden Sulfosäuren in saurer wie in alkalischer Lösung hoffe ich in Bälde berichten zu können, ebenso

über die Ergebnisse der Natronschmelze, die allerdings wenig Aussicht auf Erfolg bieten dürfte. Dagegen habe ich durch trockne Destillation ein basisches Oel erhalten und einen in farblosen Krystallblättchen sublimirten Körper von diphenylartigem Geruch, wohl einen Kohlenwasserstoff, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

---

671. E. Dürkopf: Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Aldehydcollidins.

[Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

In meiner letzten Mittheilung[1]) sprach ich die Vermuthung aus, dass das Aldehydcollidin als ein Methyläthylpyridin aufzufassen sei. Ich hatte nämlich durch gemässigte Oxydation eine Säure erhalten, deren Zusammensetzung annähernd auf eine Methylpyridincarbonsäure stimmte. Der Schmelzpunkt lag bei 194—196°. Die Säure war aber noch nicht ganz rein, denn sie hinterliess beim Glühen auf dem Platinblech einen geringen anorganischen Rückstand. Da dieselbe nun in Wasser und Alkohol ganz ausserordentlich löslich ist, so kann sie durch Umkrystallisiren daraus nicht gereinigt werden; ich verfuhr deshalb folgendermaassen. Die Säure, welche in Wasser gelöst war, wurde mit essigsaurem Kupfer versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt; es scheidet sich alsdann das Kupfersalz als blaugrünes krystallinisches Pulver ab, das vor der Saugpumpe sorgfältig mit Wasser, in dem es unlöslich ist, ausgewaschen wurde. Eine Elementaranalyse ergab Zahlen, welche annähernd der Formel:

$$\}2[C_5H_3N(CH_3)CO_2]Cu\{_2 + (CH_3CO_2)_2Cu$$

entsprechen.

	Theorie	Versuch
C	45.00	44.54
H	3.52	3.96

Dasselbe wurde in Wasser suspendirt, und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; beim Eindampfen des Filtrats schied sich die Säure in fast weissen Krystallen ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 207° zeigten. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinter-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 929.

liessen auch sie noch einen geringen Rückstand. Da dieser nur aus Kali bestehen konnte, so wurde der Versuch gemacht, dieses als Kaliumplatinchlorid zu entfernen; es entstand in der That ein geringer Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat schied sich später das Platindoppelsalz der Säure in schönen gelben Nadeln ab, welche zu Warzen vereinigt waren. In Wasser ist es leicht löslich, dagegen nicht in Aether-Alkohol; es schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Die Analysen führten zu der Formel:

$$(C_5H_3N\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ \searrow COOH\end{matrix}HCl)_2PtCl_4.$$

	Theorie	Versuch
C	24.66	24.65
H	2.32	2.66
Pt	28.67	28.86

Das Platindoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat, welches das salzsaure Salz der Säure enthalten musste, eingeengt. Das Chlorhydrat der Methylpyridincarbonsäure krystallisirt in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Dasselbe wurde mit Silberoxyd geschüttelt, um das Chlor zu entfernen; das gebildete Chlorsilber wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in weissen Nadeln ab, die bei 110° getrocknet wieder den Schmelzpunkt 207° zeigten und der Elementaranalyse unterworfen wurden.

Ber. für $C_5H_3N\begin{matrix}COOH\\ CH_3\end{matrix}$		Gefunden
C	61.31	61.19 pCt.
H	5.10	5.33 »

Das Golddoppelsalz krystallirt aus Wasser, in dem es mässig löslich ist, in langen, gelben Nadeln, es beginnt bei 198° zu sintern und schmilzt bei etwa 202°.

Das ganze Verhalten dieser Säure und ihrer Derivate zeigt grosse Uebereinstimmung mit einer Picolinmonocarbonsäure (Schmelzpunkt 209 bis 210°), welche Hoogewerff und van Dorp [1]) durch Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der Methylchinolinsäure erhalten haben. Identisch mit dieser Methylpyridincarbonsäure ist nach den Untersuchungen den beiden obigen Forscher, die Homoisonicotinsäure (Schmelzpunkt 211°), welche Oechsner de Coninck [2]) durch Oxydation von β-Collidin (aus Brucin) erhalten hat. Beide Säuren liefern bei weiterer Oxydation Cinchomeronsäure.

[1]) Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIV, 645.

[2]) Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. 42, 100.

Die Identität meiner Methylpyridincarbonsäure mit der Homoisonicotinsäure würde völlig bewiesen sein, wenn es mir gelang, diese ebenfalls in Cinchomeronsäure überzuführen.

Zu dem Zweck wurde die Säure der langsamen Oxydation durch Kaliumpermanganat unterworfen, und nachdem das Manganhydroxyd entfernt war, wurde das Kalisalz der neuen Säure in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt; schon jetzt zeigte es sich, dass sich eine neue, schwer lösliche Säure gebildet hatte, denn weisse Krusten hatten sich am Rande des Glases abgesetzt. Das Schwefelsilber wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten schied sich ein grau weisses Pulver ab, das selbst in heissem Wasser nur wenig löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure mit essigsaurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen schied sich ein blaues Kupfersalz ab, welches sich beim Erkalten wieder löste. Diese Eigenschaft, welche bekanntlich für das cinchomeronsaure Kupfer charakteristisch ist, verliert das Salz durch längeres Kochen, wodurch es permanent abgeschieden wird. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die so erhaltene Säure wurde aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt; sie löste sich in demselben unter heftigem Stossen. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in mikroskopisch kleinen Prismen wieder ab, so dass dieselbe alsdann ein rein weisses, sandiges Pulver darstellt, welches rasch erhitzt, bei 256—257° unter Zersetzung schmilzt, während nach Skraup der Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure bei 259° liegt. Aus reinem Wasser erhielt ich die Säure in Körnern.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche auf eine Dicarbonsäure hinweisen:

Ber. für $C_5H_3N<^{COOH}_{COOH}$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	50.30	50.59	50.05	—	pCt.
H	3.00	3.17	3.34	—	»
N	8.39	—	—	8.52	»

Dieselbe Säure wurde auch durch gemässigte Oxydation mittelst Kaliumpermanganat aus dem Aldehydcollidin direct gewonnen, und die grösste Menge der für diese Untersuchung nöthigen Säure wurde auf diese Weise hergestellt; die Reindarstellung geschah auf dem oben angegebenen Wege.

Die Ausbeute ist recht gut, denn aus 10 g Collidin erhielt ich 6 g Dicarbonsäure, das ist etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

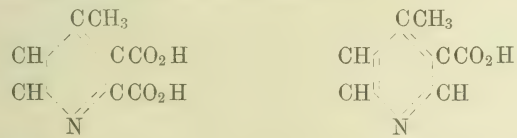
Wenn man nun die Eigenschaften dieser beiden Oxydationsproducte mit denen der Homoisonicotinsäure und der Cinchomeronsäure vergleicht, so findet man eine merkwürdige Uebereinstimmung,

die die Identität von je 2 dieser Säuren in höchstem Grade wahrscheinlich macht.

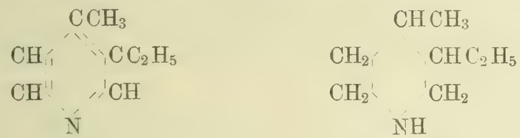
Wenn nun das Collidin in der ersten Oxydationsstufe Homoisonicotinsäure liefert, so folgt daraus, dass diese Pyridinbase als ein Methyläthylpyridin aufzufassen ist; wenn durch weitere Oxydation Cinchomeronsäure entsteht, so müssen die Alkylgruppen in β-γ-Stellung zu einander stehen.

Ob aber das Methyl in γ- oder in β-Stellung sich befindet, darüber giebt uns auch die zweite Oxydationsstufe, wahrscheinlich Cinchomeronsäure, keine directe Auskunft.

Trotzdem ist es möglich diese Frage durch folgende Ueberlegung zu entscheiden. Hoogewerff und van Dorp haben, wie oben erwähnt, die Cinchomeronsäure aus der Homoisonicotinsäure und diese aus der Methylchinolinsäure hergestellt, welch' letztere durch Oxydation von Lepidin entsteht. Da nun im Lepidin das Methyl in γ-Stellung sich befinden muss (sonst könnte daraus keine Cinchomeronsäure gewonnen werden), so kommen der Methylchinolinsäure und der Homoisonicotinsäure folgende Structurformeln zu:



demnach kämen dem Collidin und seinem Reductionsproduct, dem Copellidin die folgenden Structurformeln zu:



Collidin. Copellidin.

Es müsste alsdann das Aldehydcollidin identisch sein mit dem Collidin, welches Oechsner de Coninck aus dem Brucin gewonnen hat, wogegen allerdings noch der grosse Unterschied in den Siedepunkten spricht.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung wird hoffentlich die noch bestehenden Differenzen aufklären.

672. Otto Lange: Ueber α- und γ-Picolin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chem. Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich zunächst das im animalischen Theer vorkommende α-Picolin einer näheren Untersuchung unterzogen und nach einer bequemen Methode, dasselbe aus dem Theer leicht isoliren zu können, gesucht. Weidel, dem wir die ersten genaueren Mittheilungen über das α-Picolin und andere im animalischen Theer vorkommenden Pyridinbasen verdanken, hat die Isolirung des α-Picolins und besonders die Trennung dieser Base vom β-Picolin mittelst der Platindoppelsalze vollzogen[1]). Im Laufe meiner Untersuchung bin ich jedoch zu dem Resultate gelangt, dass eine vollständige Trennung dieser beiden Basen auf obigem Wege wohl kaum zu erreichen ist. Das Platindoppelsalz des α-Picolins ist, wie ich gefunden habe, bei Weitem nicht so schwer löslich, wie Weidel angiebt, und nach Untersuchungen von Hesekiel[2]) fällt das Platindoppelsalz des β-Picolins auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base sofort als Niederschlag aus. Vielleicht hat das Picolin von Weidel sehr viel β-Picolin enthalten, so dass dieses, welches bekanntlich durch Fractioniren nicht von α-Picolin getrennt werden kann, auf Zusatz von Platinchlorid zu der sauren Lösung des ungefähr bei 133^0 siedenden Theiles des Basengemisches mit dem α-Picolin ausgefallen ist. Hierauf lässt sich vielleicht die scheinbare Schwerlöslichkeit des Platindoppelsalzes von α-Picolin, die Weidel angiebt, zurückführen. Uebrigens sind genauere Löslichkeitsbestimmungen der Platindoppelsalze von α- und β-Picolin im hiesigen Laboratorium im Gange.

Ich habe das α-Picolin des animalischen Theeres mittelst des Quecksilberdoppelsalzes isolirt. Rohes, käufliches Picolin wurde wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, worauf die dem von Weidel angegebenen Siedepunkte des α-Picolins möglichst naheliegenden Fractionen mit Quecksilberchloridlösung behandelt wurden. Quecksilberchlorid erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten, verschiedenen Fractionen des Picolins Niederschläge von gänzlich verschiedenem Aussehen. Hr. Dr. C. F. Roth, welcher obige Fällungen in den verschiedenen Fractionen im letzten Jahre genauer untersucht hat, war so gütig, mir seine Erfahrungen auf diesem Gebiete mitzutheilen, und möchte ich genanntem Herrn dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Das Quecksilbersalz des α-Picolins lässt sich aus

[1]) Diese Berichte XIV, 2008.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3093.

den Fractionen 128—130°, 130—133°, 133—136° bei geeigneter Behandlung derselben sofort in fast reinem Zustande erhalten. Es scheidet sich allmählich in mikrokrystallinischem Zustande aus, ist in kaltem Wasser schwer löslich, sehr leicht dagegen in heissem. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man es in prachtvollen, derben Krystallblättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 154—155°.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.2830 g 0.1132 g Kohlensäure und 0.0336 g Wasser.

Ferner gaben 0.5492 g 0.3794 g Schwefelquecksilber.

	Ber. für $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$	Gefunden
C	10.73	10.88 pCt.
H	1.19	1.34 »
Hg	59.61	59.55 »

Dieses Salz wurde in grösseren Mengen dargestellt, und dann, um die reine Base zu erhalten, mit Kalilauge zerlegt. Bei der Destillation ging die Base mit den ersten Wasserdämpfen über. Sie wurde aus der wässerigen Lösung durch Kaliumhydrat abgeschieden und dann über festem Kaliumhydrat mehrere Tage lang gut getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation ging eine minimale Menge unter 129° über, der ganze Rest sott glatt bei 129—130°. Es war dies überraschend, da Weidel den Siedepunkt des α-Picolins zu 133.9° angiebt (l. c.).

Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate (I. mit 0.1354 g, II. mit 0.1476 g, III. mit 0.1296 g ausgeführt):

	Gefunden			Ber. für C_6H_7N
	I.	II.	III.	
C	77.44	77.12	77.59	77.42 pCt.
H	—[1]	7.81	7.79	7.53 »

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.2544 g Base bei 16° und einem Barometerstande von 756.4 mm 34.0 ccm Stickstoff.

	Ber. für C_6H_7N	Gefunden
N	15.05	15.50 pCt.

Die Dampfdichte, nach der Hofmann'schen Methode in Anilindampf ausgeführt, ergab:

Gefunden	Ber. für C_6H_7N
91.5	93.00

Das specifische Gewicht des α-Picolins bei 0°, bezogen auf Wasser von +4°, fand ich = 0.96559, während Weidel für dasselbe unter den nämlichen Verhältnissen 0.96161 angiebt.

[1]) Vor der Wägung zerbrach das Chlorcalciumrohr.

Das Platindoppelsalz des α-Picolins ist nicht schwer löslich in Wasser. Es schmilzt bei 178°, krystallisirt aus wässriger Lösung nach mehrtägigem Stehen im Vacuum in gut ausgebildeten, kleinen Krystallen.

0.1875 g gaben 0.6129 g Platin.

Ber. für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	32.98	32.69 pCt.

Das Goldsalz, $C_6H_7N, HCl, AuCl_3$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in kleinen Nadeln. Es schmilzt bei 167—168°.

Das Pikrat, $C_6H_7N, C_6H_2(NO_2)_3OH$, ebenfalls ziemlich leicht löslich in Wasser, krystallisirt in Nadeln. Schmelzpunkt 165°.

0.1954 g gaben 0.3208 g Kohlensäure und 0.0598 g Wasser.

Ber. für $C_6H_7N, C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
C	44.72	44.71 pCt.
H	3.10	3.34 »

Um zum γ-Picolin zu gelangen, bediente ich mich der von Hrn. Prof. Ladenburg angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung von alkylsubstituirten Pyridinbasen, der Zersetzung von Pyridinalkylhaloïden bei sehr hoher Temperatur. Ich erhitzte das Additionsproduct von Jodmethyl und Pyridin in geschlossenen Röhren eine Stunde lang auf 290—300°, und erhielt durch Destillation des Endproductes mit Kaliumhydrat eine Rohbase, aus welcher ich, wie zu erwarten war, α- und γ-Picolin isoliren konnte.

Pyridin und Jodmethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig auf einander ein. Das Reactionsproduct ist ein fester, sehr harter Körper von hellgelber Farbe, der aus der Luft begierig Wasser anzieht. Um die Zusammensetzung zu erfahren, wurde ein gewisses Quantum mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, bis eine vom Niederschlage abfiltrirte Probe keine Reaction auf Jod mehr zeigte. Dann wurde abfiltrirt, die Lösung des entstandenen Pyridinmethylchlorids auf dem Wasserbade eingeengt. Sie bildet verschiedene Salze, von denen nur das Platindoppelsalz genauer untersucht wurde. Es ist unlöslich in Aetheralkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 202—203°, bei welcher Temperatur Zersetzung einzutreten scheint.

0.1210 g gaben 0.0398 g Platin.

Ber. für $(C_5H_5N.CH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	32.98	32.85 pCt.

Quecksilberchlorid giebt mit Pyridinmethylchlorid einen voluminösen Niederschlag.

Auf Zusatz von einer Lösung von Jod in Jodkalium fiel ein Perjodid ölig aus, es erstarrte auch nicht nach tagelangem Stehen.

Darstellung der Rohbase.

Das durch einstündiges Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 290° erhaltene Product wurde mit Kaliumhydrat destillirt, die übergehende Base aus der wässrigen Lösung durch Kaliumhydrat abgeschieden, über Kaliumhydrat getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Es zeigte sich, dass ein sehr grosser Theil aus regenerirtem Pyridin bestand; der Rest sott etwa zwischen 120 und 160°. Durch ungemein häufiges Fractioniren gelang es, den über 120° siedenden Theil in zwei Hälften zu zerlegen, von denen die niedrig siedende grösstentheils bei 127—134° überging, die höher siedende bei etwa 142—150°. Der zwischen beiden liegende Theil, 134—142°, verschwand fast vollständig; dagegen blieb ein sehr kleiner Theil, der zwischen 150 und 160° sott.

In der Fraction 127—134° konnte ich a priori das α-Picolin vermuthen, und gelang es mir auch, letzteres durch sein charakteristisches Quecksilberdoppelsalz nachzuweisen. Letzteres schmolz glatt bei 154°.

0.6184 g gaben 0.4268 g Schwefelquecksilber.

Ber. für $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$		Gefunden
Hg	59.61	59.47 pCt.

Ein weiterer Beweis dafür, dass diese Fraction fast reines α-Picolin war, welches höchstens durch etwas Pyridin verunreinigt sein konnte, wurde durch directe Oxydation der Fraction mit Kaliumpermanganat geliefert. Ich erhielt im Verlaufe derselben nur das äusserst charakteristische, glänzend blau violette Kupfersalz, welches die Picolinsäure kennzeichnet und aus welchem die freie, bei 135—137° schmelzende Säure abgeschieden werden konnte. Von einer weiteren Untersuchung dieser Fraction, von welcher sich ungefähr doppelt so viel gebildet hatte, als wie von der höher siedenden, wurde Abstand genommen.

Von der höher siedenden Fraction, 142—150°, konnte ich annehmen, dass sie vorzugsweise das γ-Picolin enthalte, denn nach Behrmann und Hofmann[1]) siedet das γ-Picolin bei 142—144°. Diese Fraction wurde deshalb wiederholt für sich destillirt und in einen grösseren, von 142—145° siedenden Theil, und einen über 145° siedenden zerlegt. Durch Fällung des ersten Theiles mit Platinchlorid erhielt ich ein schwer lösliches Platinsalz, welches ohne Zweifel identisch ist mit dem von Hofmann nnd Behrmann erhaltenen Platinsalz des γ-Picolins.

Die Analyse ergab: 0.2541 g gaben 0.0838 g Platin. Ferner: 0.1747 g gaben 0.1570 g Kohlensäure und 0.0464 g Wasser.

---

1) Diese Berichte XVII, 2698.

Ber. für $(C_6H_7N . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
H	2.69	2.96 pCt.
C	24.23	24.50 »
Pt	32.98	32.59 »

Das Salz liess sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren und schmolz dann bei 225—226°.

Auch aus der Fraction 145—150° konnte ich mit Platinchlorid dasselbe Salz fällen. Die Analyse ergab: 0.1718 g lieferten 0.0564 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.98	32.82 pCt.

Das Salz wurde in grösserer Menge dargestellt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und dann aus dem Filtrat die Base durch Kaliumhydrat abgeschieden, überdestillirt und über Kaliumhydrat getrocknet. Bei der Destillation sott sie dann bei 144—145°.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.1808 g 0.5168 g Kohlensäure und 0.1308 g Wasser, ferner 0.1524 g 0.4314 g Kohlensäure und 0.1104 g Wasser.

Ber. für C_6H_7N		Gefunden I.	Gefunden II.
C	77.42	77.55	77.25 pCt.
H	7.53	8.03	8.03 »

Ferner lieferten 0.1696 g Base bei 7° und einem Barometerstand von 771.0 mm 21.2 ccm Stickstoff.

Ber. für C_6H_7N		Gefunden
N	15.05	15.09 pCt.

Das specifische Gewicht der Base, bei 0° bezogen auf Wasser von +4° fand ich = 0.9708.

Der Beweis dafür, dass die Methylgruppe dieses Picolins in der γ-Stellung zum Stickstoff stehe, wurde erbracht durch die Oxydation. Hierbei erhielt ich nur ein in Wasser unlösliches Kupfersalz, und die hieraus abgeschiedene Säure schmolz, einmal umkrystallisirt, bei 306—307°, war also reine Isonicotinsäure.

Die Salze des γ-Picolins sind alle in Wasser mehr oder weniger schwer löslich. Ich bediente mich deshalb zur Darstellung derselben direct der Fraction 142—145°.

Das Goldsalz krystallisirt in hübschen, quer gestreiften Blättern und schmilzt bei 205°.

0.1056 g lieferten 0.0650 g Kohlensäure und 0.0224 g Wasser.

Für $C_6H_7N . HCl . AuCl_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	16.69	16.79 pCt.
H	1.85	2.35 »

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in blendend weissen, langen, derben Nadeln. Auch nach dreimaligem Umkrystallisiren sinterte es von 130° an zusammen und schmolz bei 136—138°.

0.1648 g lieferten 0.0196 g Wasser und 0.0650 g Kohlensäure.

Für $C_6H_7N . HCl . 2HgCl_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	10.73	10.69 pCt.
H	1.19	1.35 »

Das Pikrat krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 156—157°.

0.144 g lieferten bei 10° und 765.5 mm Druck 21.2 ccm Stickstoff.

Für $C_6H_7N . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Berechnet	Gefunden
N	17.39	17.85 pCt.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich in der Fraction 150—160° der Rohbase, von der mir leider nur sehr wenig zur Verfügung stand, mit einiger Sicherheit das α-γ-Lutidin nachweisen konnte. Wenigstens erhielt ich durch Behandlung derselben mit Quecksilberchlorid und oftmaliges Umkrystallisiren schliesslich ein hübsches, in seideglänzenden, langen Nadeln krystallisirendes Salz, welches glatt bei 130° schmolz, also identisch zu sein scheint mit dem von Ladenburg und Roth[1]) dargestellten Quecksilbersalz des α-γ-Lutidins.

Kiel, 23. December 1885.

---

673. Hugo Erdmann: Ueber Benzallävulinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 28. December.)

Benzaldehyd, reine, krystallisirte Lävulinsäure und frisch geschmolzenes Natriumacetat wirken beim Erhitzen auf einander ein. Das Reactionsproduct enthält in beträchtlicher Menge eine Säure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in kleinen, weissen, compacten Kryställchen erhalten wird. Dieselben zeigen die Zusammensetzung einer Benzallävulinsäure, $C_{12}H_{12}O_3$, aber noch keinen ganz constanten Schmelzpunkt (120—125°). Zur Reinigung der Säure wird sich das gut krystallisirende Baryumsalz, vielleicht auch das unlösliche Bleisalz eignen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 913.

Ueber die Constitution dieser Benzallävulinsäure kann man sich sehr verschiedene Vorstellungen machen. Lävulinsäure ist Acetonylessigsäure. Ist es nun das Acetonyl (Formel I und II), oder der Essigsäurerest (III), der mit dem Aldehyd in Reaction tritt? Und weiter, ist es das Methyl (I) oder das Methylen (II) des Acetonyls?

I. $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CH_2-COOH$.

II. $C_6H_5-CH=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-COOH}{CO-CH_3}$.

III. $C_6H_5-CH=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{CH_2-CO-CH_3}$.

Erst die weitere Untersuchung kann hierüber sicheren Aufschluss geben. Mir scheint zunächst Formel III als die wahrscheinlichste, nach welcher hier eine Acetonylzimmtsäure vorliegt. Die Bildung der Benzallävulinsäure würde sich dann in nichts von dem unter dem Namen der »Perkin'schen Reaction« bekannten Vorgange unterscheiden; Natriumacetat und Lävulinsäure geben beim Erhitzen lävulinsaures Natrium, welches sich mit dem Benzaldehyd condensirt, indem der gleichzeitig entstandene Eisessig wasserentziehend wirkt, wie bei den Versuchen von Fittig und Stuart[1]), welche aus propionsaurem Natrium und Benzaldehyd mit Eisessig Phenylmethacrylsäure erhielten. Ganz wie bei der Perkin'schen Reaction wird auch bei der Lävulinsäure der Process von Kohlensäureentwickelung begleitet, welche eine theilweise Abspaltung des Carboxyls anzeigt; und eine solche ist doch nur dann zu verstehen, wenn dasjenige Kohlenstoffatom in Reaction tritt, welches mit Carboxyl verbunden ist.

Benzallävulinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure bereits in der Kälte mit derselben intensiv rothen Färbung, welche die Phenylparaconsäure beim Erwärmen mit Schwefelsäure zeigt. Concentrirte Kalilauge zersetzt sie beim Kochen unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Bei Reduction in alkalischer Lösung nimmt die Benzallävulinsäure 4 Wasserstoffatome auf unter Bildung einer gesättigten γ-Oxysäure, die beim Ansäuern der alkalischen Lösung in der Wärme in ein Benzylvalerolacton, $C_{12}H_{14}O_2$, übergeht, dem, entsprechend der obigen Formel III für Benzallävulinsäure, wahrscheinlich die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-\underset{|}{C}H-CH_2-\underset{|}{C}H-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad CO\ \text{———}\ O \end{array}$$

zukommt. Aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet es grosse, wasserhelle Prismen vom Schmelzpunkt 85°.

[1]) Diese Berichte XVI, 1437.

Die weitere Untersuchung der hier kurz beschriebenen Körper und ihrer Derivate behalte ich mir hiermit vor. Namentlich will ich das Verhalten der Benzallävulinsäure gegen Brom und Bromwasserstoff, sowie die Veränderungen, welche sie beim Erhitzen erleidet, untersuchen und prüfen, ob die Säure in Naphtalinderivate überführbar ist.

Halle a./S., 24. December 1885.

---

674. W. Staedel: Notiz über *m*-Kresol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 28. December.)

Das *m*-Kresol, bereits seit vielen Jahren bekannt und von zahlreichen Chemikern eingehend untersucht, galt seither als ein flüssiger Körper, der selbst bei einer Temperatur von —80^0 nicht zum Erstarren zu bringen sei. Diese Annahme ist falsch. Das *m*-Kresol krystallisirt wie seine Isomeren und nächsten Homologen in schönen Formen. Es ist mir leicht gelungen dies zu constatiren. Meine in Gemeinschaft mit O. Hölz über das *m*-Xylenol, 1, 3, 4 gemachten Beobachtungen, veranlassten mich auf demselben Wege, welcher zu einem so leicht krystallisirenden *m*-Xylenol geführt hatte, die Darstellung von *m*-Kresol zu versuchen. Hr. Anton Keller hat zu diesem Zwecke nach dem Verfahren von Widmann reines *m*-Toluidin aus *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt und dieses nach bekannter Methode in *m*-Kresol verwandelt, zuvor jedoch das nach Widmann gewonnene *m*-Toluidin durch Ueberführung in das prachtvoll und sehr leicht in Säulen krystallisirende, vollkommen farblose Bromhydrat, gereinigt.

Das so erhaltene *m*-Kresol, im Wasserstoffstrome destillirt, war ein wenig gelb und wurde am Lichte noch etwas stärker gefärbt. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz, bei —18^0, erstarrte es nicht, selbst als die Gefässwand mit einem spitzen Glasstabe gerieben wurde. Als ich jedoch einen winzigen Krystall von Phenol hineinwarf, erstarrte die abgekühlte Masse sofort zu Krystallen. Bei so niederer Temperatur war die Masse hart und liess sich zerreiben. Anscheinend besitzen die Krystalle dieselbe Form wie diejenigen des Phenols. Bei einer Temperatur von + 3—4^0 schmelzen die Krystalle.

Versuche, technisches *m*-Kresol zum Krystallisiren zu bringen, haben bis jetzt noch nicht den vollkommenen Erfolg gehabt. Dasselbe wurde in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether glashart und als ich es mehrere Male theilweise wieder schmelzen

und wieder erstarren liess, schien es auch krystallinisch zu werden. Diese Versuche sollen wiederholt werden.

Ebenso ist beabsichtigt, festes *m*-Kresol in solcher Reinheit und in ausreichender Menge herzustellen, dass sein Schmelzpunkt und sein Siedepunkt genau bestimmt werden können. Auch die interessante Beobachtung, dass *m*-Kresol durch Phenol zum Krystallisiren gebracht wird, soll näher verfolgt werden.

Es ist zu erwarten, dass noch mehrere dermalen für flüssig gehaltene Phenole auf ähnlichem Wege in Krystalle verwandelt werden können, wobei ohne Zweifel die Structurverwandtschaft des krystallisirenden und des die Krystallisation erregenden Körpers eine Rolle spielen wird. Versuche in dieser Richtung sind beabsichtigt[1]).

Diese kurze und vorläufige Notiz habe ich geglaubt veröffentlichen zu sollen, weil ich voraussetzte, dass namentlich denjenigen Chemikern, welche sich mit *m*-Kresol beschäftigt haben, eine recht baldige Bekanntschaft mit den wahren Eigenschaften dieses Körpers nur erwünscht sein kann.

Darmstadt, den 24. December 1885.

---

675. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alloxan.

(Eingegangen am 28. December.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Silber[2]) aus dem Bichlormaleïnimid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid[3]) das Tetrachlorpyrrol (C_4Cl_4NH) erhalten können, und seit jener Zeit wurden von uns verschiedene gechlorte und nicht gechlorte Imide der gleichen Behandlung unterworfen, indessen ohne dass dieselbe bis jetzt zu dankenswerthen Resultaten geführt hätte.

Im verflossenen Frühjahr haben wir versucht, diese Reaction auf einige Körper der Harnsäurereihe auszudehnen, in der Absicht, ge-

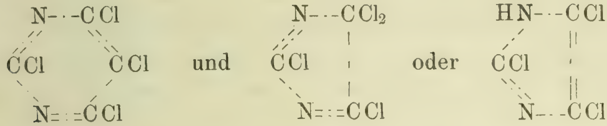
---

[1]) Die vorliegende Mittheilung will ich durch Anführung einer Beobachtung ergänzen, welche ich vor längerer Zeit gemacht habe. Es ist mir seiner Zeit gelungen, das von mir und H. Reinhardt zuerst dargestellte Aethylacetanilid, welches sich in einem hartnäckigen Ueberschmelzungszustand befand, durch ein Stäubchen von Methylacetanilid zum sofortigen Krystallisiren zu bringen.

[2]) Diese Berichte XVI, 2397; XVII, 553.

[3]) Nach der bekannten Wallach'schen Reaction.

chlorte, sauerstofffreie Basen mit zwei Stickstoffatomen zu erhalten, nachdem es auf diesem Wege E. Fischer[1]) gelungen war, solche Körper aus der methylirten Harnsäure zu bekommen. Wir haben unser Augenmerk auf das Alloxan und die Parabansäure gerichtet, um zu Körpern von den Formeln:



zu gelangen, von welchen der erste als Tetrachlorpyrimidin nach der von Pinner[2]) vorgeschlagenen Bezeichnungsweise aufzufassen, der zweite hingegen den neulich von Knorr[3]) entdeckten Pyrazolderivaten an die Seite zu stellen wäre, obwohl die Lage der zwei Stickstoffatome hier eine andere ist.

Unsere Versuche, die wir mit dem Alloxan begonnen hatten, mussten indessen damals wegen anderer Arbeiten unterbrochen werden, so dass wir sie erst beim Beginne des neuen Studienjahres wieder aufgenommen haben. Während dieser Zeit ist die treffliche Arbeit Behrend's[4]) erschienen, in welcher dieser Forscher einen aus dem Methyluracil durch Einwirkung von Pentachlorphosphor erhaltenen Körper von der Formel $C_4Cl_3N_2CH_3$ beschreibt, welcher somit als ein Trichlormethylpyrimidin zu betrachten ist. Wir glauben jedoch, dass die vorliegende Arbeit nicht als ein Eingriff in das Untersuchungsgebiet Behrend's betrachtet werden kann, und erlauben uns daher, die von uns bisher erhaltenen Resultate der Gesellschaft mitzutheilen.

Ohne hier aller Versuche gedenken zu wollen, die wir angestellt haben, um die Bedingungen herauszufinden, unter welchen die Reaction am besten in dem erwarteten Sinne gelingt, wollen wir gleich den Weg angeben, der uns am leichtesten zur Darstellung des Körpers $C_4Cl_4N_2$ geführt hat.

Man erhitzt während ungefähr 8 Stunden 4 g bei 100⁰ getrocknetes Alloxan mit 24 Theilen Phosphorpentachlorid und 20 Theilen Phosporoxychlorid in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120—130⁰. Nach dem Erkalten stellt der Röhreninhalt eine gelbe Flüssigkeit dar, in welcher zuweilen farblose Krystalle enthalten sind, die wir noch

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1787.

[2]) Diese Berichte XVIII, 760.

[3]) Diese Berichte XVIII, 311, 931, 2256.

[4]) Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe. Ann. Chem. Pharm. 229, 25.

nicht untersucht haben. Beim Oeffnen der Röhren entweicht in Strömen Chlorwasserstoffgas und dasselbe erfolgt beim Abdestilliren des Phosphoroxychlorids aus dem Oelbade. Die Destillation wird unterbrochen, wenn das Thermometer über 110° zu steigen beginnt. Der Rückstand ist ein dunkles, gelbbraunes Oel, welches bei guter Eiskühlung in viel Wasser gegossen wird. Ohne auf die sich dabei ausscheidende gelblichweisse, amorphe Masse Rücksicht zu nehmen, wird das ganze mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht alsbald ein farbloses Oel über, welches bereits im Kühlerrohr zu einer weissen Krystallmasse von penetrantem kampferähnlichem Geruch erstarrt. Dieselbe wird vom überdestillirten Wasser abfiltrirt und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus, welche bei 67—68° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_4Cl_4N_2$
C	21.98	22.02 pCt.
H	0.23	— »
Cl	64.86	65.14 »
N	12.76	12.84 »
	99.83	100.00 pCt.

Der neue Körper ist somit sicher als das Tetrachlorpyrimidin zu betrachten und dürfte wahrscheinlich durch Reduction sich in Pyrimidin ($C_4H_4N_2$) verwandeln lassen.

Im Destillationskolben hinterbleibt neben wenig harzartiger Materie eine gelbe Lösung, welche einen anderen in Wasser leicht löslichen Körper zu enthalten scheint.

Die Versuche mit der Paraban- und Barbitursäure sind bereits im Gange, sowie die Reductionsversuche der erhaltenen Chlorverbindungen.

Rom, Istituto Chimico, 23. December 1885.

676. M. Hoenig: Ueber Derivate des Phtalids.

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der folgenden Arbeit, die ich auf gütige Veranlassung Herrn Prof. Graebe's unternahm, lag die Absicht zu Grunde, ein Oxyphtalid zu erhalten, welcher Körper den Uebergang zu einem der Dioxyphtalide (dem Meconin und einem seiner Isomeren) bilden konnte. Trotzdem es vorläufig nicht gelang, dies Ziel zu erreichen, theile ich die bis jetzt erhaltenen Resultate mit:

$$p\text{-Nitrophtalid, } C_6H_3\begin{cases} CO \cdot\cdot \\ CH_2 \cdot\cdot \end{cases}\!\!>O \begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix} \quad NO_2 \ (4).$$

Phtalid wird durch kalte, rauchende Salpetersäure nicht angegriffen, beim Kochen dagegen in den Nitrokörper verwandelt. Eine nahezu quantitative Ausbeute (etwa 90 pCt. der Theorie) erhält man auf folgende Weise: 20 g Phtalid werden in der 10fachen Menge engl. Schwefelsäure gelöst und darauf unter Kühlung eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in etwa 80 g Schwefelsäure langsam zufliessen gelassen. Nachdem man einige Stunden stehen liess, goss man in Wasser aus. Der Körper, der sich in Nadeln abscheidet, wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 141°. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in heissem Chloroform, Benzol und Eisessig. Unlöslich in kohlensauren Alkalien und Ammoniak; von fixen Alkalien wird es schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, in der Hitze unter Rothfärbung, indem sich dabei das Kalisalz der später zu beschreibenden *p*-Nitro-*o*-oxymethylbenzoësäure bildet. Mit alkoholischem Kali giebt es eine charakteristische violette Färbung.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Ber. für $C_8H_5NO_4$	Gefunden.
C	53.63	53.80 pCt.
H	2.79	2.77 »
N	7.82	7.95 »

Ueberführung des Nitrophtalids in β-Nitrophtalsäure.

Die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung sowie mittelst Chromsäuregemisches ergab kein Resultat. Dagegen wurde das Nitrophtalid durch Chromsäure in Eisessig ziemlich vollständig oxydirt; mittelst des, in kaltem Wasser nahezu unlöslichen Barytsalzes,

Umsetzung desselben in's Natronsalz, Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether konnte die Säure ziemlich rein erhalten werden.

Sehr glatt verläuft die Oxydation mit Salpetersäure. Es wird die Substanz mit verdünnter Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr während vier Stunden auf 140° erhitzt, darauf der Röhreninhalt mit Alkali etwas abgestumpft, mit Aether ausgeschüttelt, die erhaltene Säure nochmals aus Aether umkrystallisirt und mit Chloroform gewaschen.

Sie erwies sich als die unsymmetrische Nitrophtalsäure, die von Miller, Ann. Chem. Pharm. 208, 224 beschrieben wurde. Charakteristisch ist für sie der Schmelzpunkt 161° und der des Anhydrids 114°, ihre Lösungsverhältnisse, sowie der bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure erhaltene, in Soda unlösliche Aether.

Die eben beschriebene Darstellung der Säure ist bei Weitem bequemer als die von Miller gegebene und liefert sehr gute Ausbeuten.

Nach der Ueberführung des Nitrophtalids in die (β)-Nitrophtalsäure kann demselben nur eine der folgenden Formeln zukommen:

$$C_6H_3\begin{cases} CO \\ CH_2 \\ NO_2 \end{cases} \!\!\!\! \begin{matrix} >O \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (4) \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_3\begin{cases} CO \\ CH_2 \\ NO_2 \end{cases} \!\!\!\! \begin{matrix} >O \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (5). \end{matrix}$$

$$p\text{-Amidophtalid}, \quad C_6H_3\begin{cases} CO \\ CH_2 \\ NH_2 \end{cases} \!\!\!\! \begin{matrix} >O \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (4). \end{matrix}$$

10 g Nitrophtalid wurden mit der gleichen Menge Zinn und etwa 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und langsam 30 ccm reine, rauchende Salzsäure zufliessen gelassen. Nach der Lösung des Zinns und dessen Entfernung mit Schwefelwasserstoff wurde die Lösung concentrirt. Dabei schied sich in nicht unbeträchtlichen Mengen ein gelblich gefärbter Körper aus, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen löslich ist in Anilin, Phenol und concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Abfiltriren desselben wurde aus der salzsauren Lösung das Amidophtalid mit festem, kohlensaurem Kali gefällt und aus Chloroform umkrystallisirt. Es bildet kurze Prismen. Schmelzpunkt 178°. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, etwas leichter in Chloroform. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_8H_7NO_2$		Gefunden
C	64.43	64.42 pCt.
H	4.76	4.81 »
N	8.13	8.05 »

Das salzsaure Salz bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Chlorplatinat, durch überschüssiges Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base gefällt, ist ein gelbes Pulver von unter dem Mikroskop leicht wahrnehmbaren Rhomboëdern. Die Platinbestimmung in der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

27.53 pCt. Pt statt berechnet 27.47 pCt. Pt.

Die Diazotirung der Base gelang bisher auf keine Weise.

Ueberführung des Nitrophtalids in *p*-Amido-*o*-toluylsäure, $C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ CH_3 & (2) \\ NH_2 & (4). \end{cases}$

Die vollständige Reduction des Nitrophtalids bot einige Schwierigkeiten. Bei der Behandlung mit Phosphor und Jodwasserstoff unter gewöhnlichem Druck tritt nicht vollständige Reduction ein. Im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt wird eine Flüssigkeit erhalten, aus der sich die Amidosäure schwierig isoliren liess; bei 220° dagegen erhält man einen festen Körper, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Reduction gelang auf folgende Art:

2 g Nitrophtalid, 0.92 g amorpher Phosphor und 25 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) wurden während $^5/_4$ Stunden im geschlossenen Rohr auf 205° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr von langen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln erfüllt. Dieselben wurden abgesogen, in kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung eingedampft und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Dämpfe von Jodwasserstoff entwichen, darauf mit kaltem Wasser behandelt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, glänzende Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sowie in kohlensaurem Natron und Säuren. Die Analyse zeigte, dass der erhaltene Körper das phosphorsaure Salz der *p*-Amidotoluylsäure ist.

	Ber. für $C_6H_3\begin{cases} COOH \\ CH_3 \\ NH_2 . H_3PO_4 \end{cases}$	Gefunden
C	38.55	38.53 pCt.
H	4.81	4.84 »
P	12.44	12.20 »

Schon beim Erhitzen des Salzes auf 250° zersetzt sich dasselbe und unter theilweiser Verkohlung sublimirt die freie Base.

Die freie *p*-Amido-*o*-toluylsäure kann entweder auf die eben beschriebene Weise aus dem phosphorsauren Salze erhalten werden, oder, indem man letzteres mit Baryumcarbonat zersetzt, zur Lösung des Baryumsalzes so lange verdünnte Schwefelsäure zusetzt, als noch Baryumsulfat fällt, filtrirt und mit Aether ausschüttelt. Auch aus der Flüssigkeit, die nach dem Erhitzen des Röhreninhaltes bis zum Ver-

jagen des freien Jodwasserstoffs, nachherigen Behandeln mit kaltem Wasser und Abfiltriren erhalten wurde und die die Amidosäure als jodwasserstoffsaures Salz zu enthalten scheint, liess sich durch Digeriren in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd bis zur schwachen Rothfärbung der Flüssigkeit etwas Säure mit Aether entziehen.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet farblose Nadeln. Schmelzpunkt 153°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol. Sublimirt in feinen Nadeln.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_9NO_2$		Gefunden
C	63.58	63.62 pCt.
H	5.96	6.16 »
N	9.26	9.54 »

Die Amidosäure löst sich ihrer Constitution entsprechend in Säuren und kohlensaurem Natron, konnte aber aus der alkalischen Lösung nicht durch Essigsäure gefällt werden.

Das Kupfersalz ist ein grüner, mikrokrystallinischer Niederschlag, der in kaltem und heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich ist.

Die vollständige Reduction des Nitrophtalids hatte ich in der Hoffnung unternommen, dass es möglich sein werde, durch Destillation der Amidotoluylsäure mittelst Kalkhydrat entweder Para- oder Metatoluidin zu erhalten. Nach der von mir oben beschriebenen Methode lassen sich aber nur schwer und kostspielig grössere Mengen der Amidotoluylsäure gewinnen.

Mittlerweile hatte Hr. Ch. Racine im hiesigen Laboratorium ebenfalls eine Amidotoluylsäure erhalten. Er gewann dieselbe verhältnissmässig leicht und in grösserer Quantität, indem er Orthotoluylsäure nitrirte und so zu jener Nitrotoluylsäure gelangte, die früher von Fittig beschrieben, deren Constitution aber unbekannt war; durch Reduction erhielt er daraus die entsprechende Amidosäure. Diese Amido-*o*-toluylsäure erwies sich als vollständig identisch mit der von mir durch directe Reduction von Nitrophtalid erhaltenen. Hr. Racine übernahm nun die weitere Untersuchung des Körpers und stellte durch Diazotirung die Oxy-*o*-toluylsäure dar. Letztere war jene Säure, die Tiemann und Schotten (diese Berichte XI, 778) und später auch Jacobsen (ibid. XIV, 40) dargestellt haben; sie hat den Schmelz-

punkt 179° und giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° *m*-Kresol. Es kommt ihr daher die Constitution

$$C_6H_5\begin{cases}COOH & (1)\\ CH_3 & (2)\\ OH & (4)\end{cases}$$

und mithin der Amidosäure

$$C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ CH_3 & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$$

zu. Die Constitution des Nitrophtalids ist daher:

$$C_6H_2\begin{cases}CO \\ CH_2\end{cases}\!\!>O \quad \begin{matrix}(1)\\ (2)\end{matrix} \qquad NO_2 \quad (4).$$

p-Nitroorthooxymethylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ CH_2OH & (2)\\ NO_2 & (4).\end{cases}$

Wenn man Nitrophtalid in Kalilauge löst, geht dasselbe analog dem Phtalid unter Aufnahme von Wasser in das Kalisalz der ihm entsprechenden Säure über. Dieses Salz wurde unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schied sich die Säure in Nadeln aus, die in Aether gelöst und mittelst Chloroform gefällt wurden.

So erhalten bildet sie mikroskopische Nadeln, die zu Rosetten vereinigt sind. Schmelzpunkt 129°. Zerfliesslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Ausscheidung von Wasser Nitrophtalid zurückgebildet. Im Allgemeinen ist diese Säure viel beständiger als die entsprechende nicht nitrirte. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_8H_7NO_5$		Gefunden
C	48.73	48.61 pCt.
H	3.56	3.59 »
N	7.11	7.40 »

Die doppelte Umsetzung des Ammonsalzes der Säure mit Silbernitrat wurde das Silbersalz dargestellt, während das der Orthooxymethylbenzoësäure sich bekanntlich nicht so erhalten lässt. Es bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, baumförmig gruppirte Nadeln.

Die Silberbestimmung ergab:

35.34 pCt. statt der berechneten 35.52 pCt. Ag.

Aus dem Silbersalz konnte der Aether nicht erhalten werden. Bei der Behandlung mit Jodäthyl wurde stets Nitrophtalid zurückgebildet. Aehnlich entstand auch bei der gleichen Behandlung des Silbersalzes der nicht nitrirten Säure stets Phtalid.

Auch beim Versuch, die Acetylverbindung darzustellen, bildete sich Nitrophtalid.

p-Amidoorthooxymethylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ CH_2OH & (2)\\ NH_2 & (4).\end{cases}$

Amidophtalid wurde in heissem Wasser unter Zusatz von Aetzkali gelöst; beim Erkalten schied sich der Körper nicht mehr aus, weil die Lösung das Kalisalz der Amidosäure enthält. Es wurde gut gekühlt, mit Essigsäure angesäuert und mit Kupfersulfat gefällt. Die Analyse des erhaltenen schwarzgrünen Niederschlages ergab, dass derselbe das Kupfersalz der Amido-*o*-oxymethylbenzoësäure sei. Gefunden in der bei 120° getrockneten Substanz:

15.85 pCt. Cu statt berechnet für $(C_8H_8NO_3)_2Cu$ 15.95 pCt. Cu.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kupfersalz in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet; in der nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers erhaltenen farblosen Lösung ist jedenfalls die freie Säure enthalten, doch konnte sie weder durch Aether noch Chloroform ausgezogen werden. Es wurde deshalb eingedampft; als die Temperatur auf 70° stieg, trübte sich die Flüssigkeit, und beim weiteren Erhitzen schied sich ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag aus, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und Eisessig unlöslich ist, aber löslich in kohlensaurem Natron.

Das Studium dieses Körpers und des Amidophtalids wird fortgesetzt.

α-Nitrophtalid.

Ueber diesen Körper berichten Beilstein und Kurbatow (Ann. 202, 219) gelegentlich ihrer Untersuchung über die Oxydation des α-Nitronaphtalins. Sie konnten aus der durch Chromsäure in Eisessig oxydirten Lösung mittelst Chloroform geringe Mengen eines neutralen Körpers isoliren, dem nahezu die Zusammensetzung eines Nitrophtalaldehyds zukam. Da derselbe aber nicht die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, ist es wahrscheinlich, dass der Beilstein'sche Nitrophtalaldehyd ein Nitrophtalid sei.

Der nach der oben angegebenen Methode hergestellte Körper wurde zur vollständigen Reinigung mit wenig concentrirter Salpetersäure so lange gekocht, bis die anfangs dunkel gefärbte Lösung hellgelb geworden war, darauf mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der reine Körper schmilzt bei 136°; er ist viel leichter löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, als sein Isomeres, und giebt gleich letzterem mit alkoholischem Kali eine Färbung: erst rosenroth, dann gelbbraun werdend. In kohlensaurem Natron unlöslich, löst er sich schon in der Kälte unter Gelbfärbung in fixen Alkalien und wird durch Säuren daraus gefällt. Durch verdünnte Salpetersäure im geschlossenen Rohr wird er glatt in α-Nitrophtalsäure übergeführt.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_5NO_4$		Gefunden
C	53.63	53.76 pCt.
H	2.79	2.88 »
N	7.82	8.00 »

Die Aehnlichkeit des eben beschriebenen Körpers mit dem *p*-Nitrophtalid, seine glatte Ueberführung in die α-Nitrophtalsäure, sowie besonders die Löslichkeit in Alkali, lassen wohl kaum einen Zweifel übrig, dass demselben die Constitution eines der α-Nitrophtalide zukommt, also entweder

$$C_6H_3\begin{cases} CO \\ CH_2 \\ NO_2 \end{cases}\!\!>O \quad \begin{matrix}(1)\\(2)\\(3)\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_3\begin{cases} CO \\ CH_2 \\ NO_2 \end{cases}\!\!>O \quad \begin{matrix}(1)\\(2)\\(6).\end{matrix}$$

Phtalidsulfonsäure, $C_6H_3\begin{cases} CO \\ CH_2 \\ SO_3H \end{cases}\!\!>O$

Zu ihrer Darstellung wurde Phtalid mit rauchender Schwefelsäure (etwa 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthaltend) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine genommene Probe sich in Wasser löste, darauf mit Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung eingeengt. Nach einiger Zeit schied sich das Baryumsalz in farblosen Prismen aus, die in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol sind. Die Analyse des bei 180^0 getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.29	24.33 pCt.

Zur Lösung der Barytsalze wurde verdünnte Schwefelsäure so lange zugesetzt, als noch Baryumsulfat fällt, abfiltrirt und die Lösung auf dem Wasserbade und schliesslich im Vacuum eingedampft. Es krystallisirt die freie Sulfonsäure in centimeterlangen, farblosen Nadeln, die an der Luft zerfliessen, sehr leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether und Chloroform sind.

Das Kupfersalz, erhalten durch doppelte Umsetzung des Barytsalzes mit Kupfersulfat, bildet grosse, stark glänzende, lichtblaue Prismen.

Die Analyse ergab: berechnet für $C_{16}H_{10}S_2O_{10} + 2H_2O$ 6.84 pCt. H_2O; Gewichtsverlust beim Trocknen bei 150^0 6.63 pCt.

Gefunden in der bei 150^0 getrockneten Substanz 12.99 pCt. Cu, berechnet 12.97 pCt. Cu.

Das Natronsalz krystallisirt in feinen, hygroskopischen Nadeln. Beim Schmelzen desselben mit Aetznatron (bei 250, 180 oder 130°), nachherigem Auslaugen der Schmelze und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte der Lösung mit Aether nur Phtalsäure entzogen werden.

Das Studium dieser Sulfonsäure setze ich ebenfalls fort.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

677. Adolf Baeyer: Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

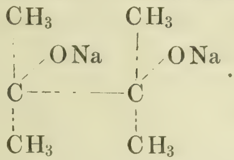
(Eingegangen am 30. December.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind zu dem Zweck angestellt worden, die Hindernisse zu beseitigen, welche immer noch dem Verständniss der bei der Acetessigäthersynthese stattfindenden Vorgänge entgegenstehen.

Wenn man diesen Gegenstand einer Discussion unterwerfen will, muss zunächst die Frage entschieden werden, ob das Natrium in dem Natracetessigäther nach Frankland, Duppa und Wislicenus an den Kohlenstoff, oder nach Geuther an den Sauerstoff gebunden ist. Die erstere Ansicht wird gegenwärtig von den meisten Chemikern als vollständig bewiesen betrachtet, weil bei der Einwirkung der verschiedensten Substanzen auf den Natracetessigäther die substituirende Gruppe stets an den Kohlenstoff tritt. Da nun aber nach der Theorie der Pseudoformen ein Natracetessigäther von der Constitution $CH_3C(ONa) = CH - CO_2C_2H_5$ mit Jodmethyl z. B. sehr wohl den Methylacetessigäther $CH_3COC(CH_3)H . CO_2C_2H_5$ liefern könnte, so halte ich es nicht für überflüssig, die sonstigen Gründe, welche man zu Gunsten der einen und der anderen Ansicht vorbringen kann, noch einmal gegeneinander abzuwägen.

Nach Geuther ist die eigentliche Ursache aller hierher gehörigen Reactionen in der Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff zu suchen, welche die Umwandlung des Carbonyls in die Gruppe $= C - ONa$

bewirken soll, wofür man als Beispiel die Bildung des Pinakons bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton anführen kann:



Hiermit im Widerspruch steht aber die Beobachtung, dass Natrium reinen Bernsteinsäureäther selbst bei der Siedetemperatur desselben nicht angreift, während alkoholfreies Natriumalkoholat ihn bei der Temperatur des Wasserbades sofort, und bei längerem Stehen sogar bei Zimmertemperatur in Succinylobernsteinsäureäther umwandelt.[1])

Grössere Schwierigkeiten noch bereitet der Geuther'schen Theorie die Erklärung der Constitution des Natriummalonsäureäthers, weil man, um das Natrium mit dem Sauerstoff in Verbindung bringen zu können, die sonst so beständige Carbäthoxylgruppe ($CO_2C_2H_5$) einer ganz ungewöhnlichen Umformung unterwerfen muss, und zwar in folgender Weise: $C_2H_5O . CO . CH = C(ONa)(OC_2H_5)$.

Undenkbar wäre dies zwar nicht, besonders wenn man annimmt, dass sich zunächst ein Additionsproduct $C_2H_5OCO . CH_2C(ONa)(OC_2H_5)_2$ bildet, welches durch Alkoholverlust in die obige Form übergehen könnte. Um die Richtigkeit dieser Annahme experimentell zu prüfen, habe ich Bernsteinsäureäther mit alkoholfreiem Natriumalkoholat zusammengebracht, bin aber nicht im Stande gewesen, die Bildung eines Additionsproductes nachzuweisen. Es tritt dabei keine Temperaturerhöhung oder Färbung ein; bei Gegenwart von reinem Aethyläther scheidet sich zwar ein gelatinöser Niederschlag ab, der sich aber ohne Zurückbildung von Bernsteinsäureäther in verdünnter Schwefelsäure löst. Beim Erwärmen findet, wie schon angegeben, unter Gelbfärbung die Bildung von Succinylobernsteinsäureäther statt. Auf dieses negative Resultat möchte ich keinen besonderen Werth legen, einen sehr grossen dagegen auf die von einem Schüler Wislicenus', Namens Purdie[2]), bewerkstelligte Ueberführung des Fumarsäureäthers in Aethyläpfelsäureäther vermittelst alkoholhaltigen Natriumalkoholats.

Purdie erklärt den Vorgang so, dass sich zuerst ein Molekül Natriumalkoholat an den Fumarsäureäther unter Bildung von Natriumäthyläpfelsäureäther anlagert, welcher sodann durch Alkohol in Aethyläpfelsäureäther übergeführt wird:

$$C_2H_5CO_2 . CH = CHCO_2C_2H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= C_2H_5CO_2 . CHNaCH(OC_2H_5) . CO_2C_2H_5 .$$

[1]) Volhard, Verhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, N. F., Bd. 16.

[2]) Purdie, Journ. Chem. Soc. 1881, 344; 1885, November.

Da alkoholfreies Natriumalkoholat, wie Purdie gefunden, und wie ich mich durch einen eigenen Versuch überzeugt habe, sehr heftig auf den Fumarsäureäther, aber, wie schon angegeben, nicht auf den Bernsteinsäureäther einwirkt, so scheint mir diese Erklärung einwurfsfrei und damit der Beweis geliefert zu sein, dass es Natriumverbindungen von Aethern gesättigter Säuren giebt, welche das Metall am Kohlenstoff sitzend enthalten. Wenn eine solche Körperklasse überhaupt existirt, wird der Natriummalonsäureäther gewiss dazu gehören.

Bei der Frage nach der Constitution des Natracetessigäthers begegnet man der Schwierigkeit, dass die Gruppe $COCH_2$ in ringförmigen Gebilden sehr leicht in $C(OH) = CH$ übergeht, und dass das Natrium daher möglicher Weise diese Umbildung auch in einer offenen Kette bewirken könnte. Da aber in allen Fällen, wo Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid auf die Gruppe $C(ONa) = CH$ einwirkt, das Acetyl stets an den Sauerstoff und nicht, wie beim Natracetessigäther, an den Kohlenstoff geht, ist anzunehmen, dass letzterer das Natrium ebenfalls an Kohlenstoff gebunden enthält.

Wenn diese Betrachtungen richtig sind, muss man die Regel, dass ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch Natrium ersetzbar ist, wenn dieselbe zweimal mit Carbäthoxyl (Malonsäureäther) oder einmal mit Carbäthoxyl und einmal mit Carbonyl (Acetessigäther) verbunden ist, dahin erweitern, dass die CH_2-Gruppe auch eine Natriumverbindung geben kann, wenn sie nur einmal mit Carbäthoxyl verbunden ist, wobei jedoch der Unterschied stattfindet, dass die letztere Verbindung sehr unbeständig ist, schon durch Alkohol zersetzt wird und möglicherweise überhaupt nicht isolirt werden kann.

Wendet man diesen erweiterten Satz auf die Einwirkung des Natriums auf Essigäther an, so ergiebt sich, dass das erste Product der Reaction, entsprechend der Hypothese von Frankland, Natriumessigäther, $CNaH_2 . CO_2C_2H_5$, sein muss. Soll aus diesem Natracetessigäther gebildet werden, so muss ein zweites Molekül Essigäther unter Alkoholabspaltung darauf einwirken.

Um den Beweis zu führen, dass Säureäther in dieser Weise auf Natriumverbindungen einwirken, liegt es zunächst nahe, zu prüfen, wie sich der hypothetische Natriumäthyläpfelsäureäther gegen alkoholfreies Natriumalkoholat verhält.

Purdie hat diese Reaction schon studirt, ohne zu einem bestimmten Resultat zu gelangen, auch mir ging es nicht besser, indem das Product nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ich untersuchte daher die Einwirkung eines Säureäthers auf eine beständige Natriumverbindung und wählte zu diesem Zwecke den Malonsäureäther.

Synthese des Phloroglucintricarbonsäureäthers.

Da der Natriummalonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam auf Malonsäureäther einwirkt, wurde das Gemisch beider Substanzen erwärmt. Trägt man ein Atom Natrium in zwei Moleküle Malonsäureäther ein, so löst sich dasselbe auf, wenn man die Reaction durch Erwärmen auf 110^0 unterstützt. Bei dieser Temperatur ist ein Entweichen von Alkoholdämpfen noch nicht bemerkbar. Steigert man nun die Temperatur des Oelbades, so beginnt bei 120^0 etwa eine Reaction, welche am besten bei 145^0 verläuft und sich durch Destillation von Alkohol und Gelbfärbung der Flüssigkeit documentirt.

Bei Anwendung von 50 g Malonsäureäther hörte die Entwickelung von Alkohol nach 4stündigem Erhitzen auf 145^0 auf, während die Flüssigkeit sich in eine harte, gelbe Masse verwandelt hatte. Die feste, aus einer Natriumverbindung bestehende Substanz wurde zur Entfernung von unverändertem Malonsäureäther mit Aether gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche ein Oel abschied, das mit Aether aufgenommen wurde. Die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Krystallkruste wurde endlich in heissem Alkohol gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und stehen gelassen.

So erhält man die neue Substanz in Form kurzer, glänzender Nadeln von schwach gelblicher Farbe, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, dagegen leicht in Aether und Chloroform mit schwacher grünlicher Fluorescenz lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 104^0 und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{18}O_9$. (Gefunden 52.4, berechnet 52.6 pCt. Kohlenstoff; gefunden 5.1, berechnet 5.2 pCt. Wasserstoff.)

Der Körper verhält sich ganz ähnlich wie Succinylobernsteinsäureäther, ist jedoch viel beständiger. Er löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren daraus unverändert wieder abgeschieden und zwar in Oeltropfen, die schnell körnig-krystallinisch erstarren. Beim Kochen mit Alkalien liefert er eine Säure, seine Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth.

Bei dieser auffallenden Aehnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureäther lag es nahe, anzunehmen, dass der neue Körper auch eine analoge Constitution besitzt und entweder aus zwei oder aus drei Molekülen Malonsäureäther durch ringförmigen Schluss entstanden ist. Letztere Ansicht hat sich als die richtige erwiesen, indem die Substanz in der Kalischmelze mit grosser Leichtigkeit ganz reines Phloroglucin liefert, so dass sie selbst also als Aether der Phloroglucintricarbonsäure anzusehen ist:

$$C_6(OH)_3(CO_2C_2H_5)_3 = C_{15}H_{18}O_9.$$

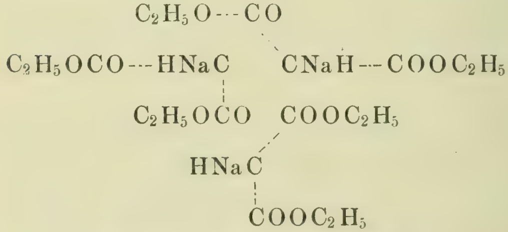
Phloroglucin.

Schmilzt man den Aether mit 5 Theilen Kali und wenig Wasser, so entweicht zunächst Alkohol, dann tritt ein Schäumen ein, welches schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur und in wenigen Minuten aufhört. Die so erhaltene Schmelze löst sich in Wasser mit gelber Farbe und liefert nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure beim Extrahiren mit Aether die berechnete Menge von Phloroglucin. Aus Wasser umkrystallisirt, wurde es in grossen, farblosen Tafeln erhalten, die an der Luft braun wurden und nach dem Trocknen bei 105° bis zum constanten Gewicht die Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ zeigten. (Gefunden 57.1, berechnet 57.1 pCt. Kohlenstoff; gefunden 5.0, berechnet 4.76 pCt. Wasserstoff.) Dieses Phloroglucin zeigt die bekannten Reactionen: es schmeckt süss, färbt einen mit Alkohol und Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn sofort kirschroth und giebt mit Anilinnitrat und salpetriger Säure die Reaction von Weselsky [1]).

Dagegen schmilzt es erst bei 217°, während Barth und Schreder [2]) den Schmelzpunkt 206° und Tiemann und Will [3]) 209° angeben, und färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid nicht. Es beruht diese Abweichung im Verhalten wahrscheinlich darauf, dass das synthetische Phloroglucin reiner als die bisher dargestellten Präparate und namentlich ganz frei von Resorcin ist.

Die eben beschriebene Synthese des Phloroglucins ist ein directer Beweis für die symmetrische Constitution desselben. Ferner ist die Bildung des Phloroglucintricarbonsäureäthers aus Malonsäureäther der Synthese des Mesitylens aus Aceton vollständig entsprechend, was auch leicht begreiflich ist, da die Malonsäure als ein Aceton angesehen werden kann, in welchem die Vertheilung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine umgekehrte ist.

Der Mechanismus dieser Synthese wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



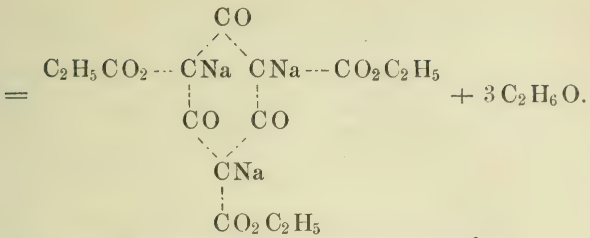
Drei Moleküle Natriummalonsäureäther

---

[1]) Diese Berichte VIII, 967, und IX, 216.

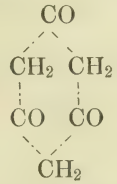
[2]) Diese Berichte XII, 419.

[3]) Diese Berichte XIV, 954.



Natriumphloroglucintricarbonsäureäther

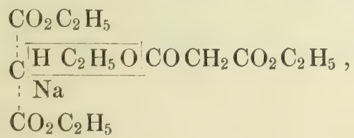
Ob das Natrium in dem Natriumphloroglucintricarbonsäureäther am Kohlenstoff oder in Folge einer Atomverschiebung am Sauerstoff sitzt, ob der freie Aether Ketongruppen oder Hydroxyle enthält, und ob das Phloroglucin die Formel:



besitzt oder ein Trihydroxylderivat ist, lasse ich vorläufig dahingestellt. Nur möchte ich bemerken, dass ich zur Entscheidung der letzteren Frage Hydroxylamin auf Phloroglucin habe einwirken lassen, wobei ein prachtvoll krystallisirender, bei 128^0 schmelzender Körper entsteht. Mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes, die ich mir vorbehalten möchte, bin ich beschäftigt.

Durch die vorstehende Experimentaluntersuchung ist der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung des Malonsäureäthers auf seine Natriumverbindung in der That eine mit Alkoholaustritt verbundene Condensation eintritt. Ob dieser Vorgang so zu deuten ist, dass zunächst Natriumalkoholat abgeschieden wird, welches in einer zweiten Phase der Reaction das Natrium wieder an den condensirten Aether abgiebt, oder ob man annehmen muss, dass das Aethoxyl des einen Moleküls den neben dem Natrium sitzenden Wasserstoff des anderen in Beschlag nimmt und so direct Alkohol bildet, bleibt vorläufig dahingestellt. Eine Untersuchung über das Verhalten des Methylmalonsäureäthers wird über diesen Punkt hoffentlich Aufklärung bringen.

Mit dieser Reserve kann man daher das Verhalten des Malonsäureäthers auf folgende einfachste Form zurückführen:



und es ist somit der Beweis geliefert, dass der Malonsäureäther wirklich in derselben Weise auf seine beständige Natriumverbindung einwirkt, wie es oben für die Erklärung der Acetessigäthersynthese verlangt wurde. Man braucht daher nicht länger zu zweifeln, dass die letztere in folgendem Sinne verläuft:

$$C_2H_5OCOCNaH\,|\,H\;C_2H_5O\,|\,COCH_3.$$

Dasselbe gilt auch für die Synthese des Succinylobernsteinsäureäthers, welche sich von der des Phloroglucintricarbonsäureäthers nur dadurch unterscheidet, dass in dem einen Falle zwei, in dem anderen drei Moleküle zusammentreten, was offenbar in der Neigung, einen sechsgliedrigen Ring zu bilden, seinen Grund hat.

$$\begin{array}{lll} C_2H_5CO_2 - C & |\,H \quad\quad C_2H_5O\,| & CO \\ & \;\;Na & \\ \quad\quad\quad\;\; CH_2 & & CH_2 \\ \quad\quad\quad\;\; CO & |\,OC_2H_5\;\;H\,|\,Na & C - CO_2C_2H_5. \end{array}$$

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung ist es höchst wahrscheinlich, dass die Aether fetter Säuren unabhängig davon, ob sie ein- oder zweibasisch, ob sie β-Ketonsäuren sind oder nicht, bei der Einwirkung von Natrium zunächst eine α-Natriumverbindung liefern, welche mit einem zweiten Molekül des Aethers unter Alkoholaustritt eine der Acetessigätherbildung entsprechende Condensation zeigen kann. Ob die Reaction hierbei stehen bleibt, ob sie zu geschlossenen Ringen oder zu offenen, korallenartig verzweigten Gebilden führt, hängt wahrscheinlich theils von den Bedingungen des Versuches theils von der Natur der Aether ab.

Einige vorläufige Versuche scheinen für die Richtigkeit dieser Anschauung zu sprechen. So verhält sich z. B. eine Lösung von Natrium in Acetessigäther beim Erwärmen, äusserlich wenigstens, ganz ähnlich wie der Natriummalonsäureäther, so giebt der Acetondicarbonsäureäther nach Versuchen von v. Pechmann und Cornelius bei einer ähnlichen Behandlung einen prachtvoll krystallisirenden Körper, der offenbar in einer nahen Beziehung zu dem Phloroglucintricarbonsäureäther steht, so wird nach derselben Methode aus Korksäureäther eine schön krystallisirende Substanz erhalten, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Homolka für die mir auch bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank aus.

678. Böttinger: Ueber die Pyridindicarbonsäure Böttinger's.

(Eingegangen am 19. December.)

Ich habe die Mittheilung des Hrn. Emil Voges im letzen Hefte dieser Berichte gelesen. Kann ich mich auch mit dem Inhalte derselben ebensowenig wie mit der Nachschrift des Hrn. Hantzsch einverstanden erklären, so veranlasste mich derselbe doch zu einem Versuch mit meiner Pyridindicarbonsäure. In meiner ersten Notiz[1]) über diese Säure bemerkte ich, dass deren mit Ammoniak versetzte Lösung nach dem Zusatz von Kupferacetat oder Vitriol klar bleibt und erst nach starkem Eindampfen ein Kupfersalz abscheidet. Die Lutidinsäure liefert dagegen ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. Herr Voges hat diese Differenz in den Angaben nicht erwähnt.

Ich habe nun eine wässrige Lösung meiner Säure, die ich übrigens, auch ohne dass ich weitere Belege dafür beibrächte, für rein halte, direct tropfenweise mit Kupfervitriollösung versetzt; es fiel sofort ein blaues Salz heraus. Dieses löste sich alsbald, wenn der Flüssigkeit etwas Ammoniak zugefügt wurde, auf und erst nachdem die Flüssigkeit jetzt stark concentrirt wurde, fand neuerdings Abscheidung eines Salzes statt, welches aber grüner gefärbt war. Dieses liess ich in der Flüssigkeit einen Tag stehen; es war verschwunden und an seine Stelle ein sattblau gefärbtes, in derben Rosetten krystallisirendes Salz getreten. So dürfte sich vielleicht auch die Lutidinsäure verhalten.

679. K. Kraut: Quecksilberjodid und Salpetersäure.

(Eingegangen am 29. December.)

Die Zuverlässigkeit der älteren Angaben über das Verhalten von Quecksilberjodid gegen Salpetersäure ist vor einigen Jahren in Zweifel gezogen worden. Ich habe in Folge davon Hrn. Gleditsch veranlasst, diese Verhältnisse zu untersuchen.

1. Kochende Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht verwandelt Quecksilberjodid in unlösliches, weisses, pulveriges jodsaures Salz. Die Deutung, welche S. M. Jörgensen den Angaben von Schlesinger, (Gmelin's Handbuch 3, 774) gegeben hat, ist also die richtige.

Hg	200	36.36	—	—
2J	254	46.18	44.62	44.70
6O	96	17.46	—	—
$HgO_2(JO_2)_2$	550	100.00		

[1]) Diese Berichte XIV, 69.

2. Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht wirkte nahezu wie die vorige, doch geht ein kleiner Theil des Quecksilbers als salpetersaures Salz in Lösung.

3. Kocht man 1 g Quecksilberjodid mit 75 ccm Salpetersäure von 1.3 specifischem Gewicht, bis sich alles gelöst hat, so krystallisiren aus der durch Jod dunkel gefärbten Lösung beim Erkalten weisse, perlglänzende Blätter der Verbindung von gleichen Molekülen Quecksilberjodid und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Sie werden durch Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zerlegt.

			III.	IV.	V.
2Hg	400	51.42	52.05	51.79	51.70
2J	254	32.64	33.40	—	32.60
O	16	2.06	—	—	—
N_2O_5	108	13.88	13.31	13.61	13.40
$HgJ_2, HgO_2(NO_2)_2$	778	100.00			

4. In Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht löst sich Quecksilberjodid erst nach langem Kochen. Lässt man die durch Jod stark gefärbte Lösung erkalten, so erscheinen rothe Krystalle von unverändertem Quecksilberjodid, zuweilen neben weissen Krystallen der vorigen Verbindung. Kocht man bis die Lösung farblos geworden, so werden die letzteren Krystalle allein erhalten (4).

5. Die von Liebig und Ringel (Gmelin's Handbuch 3, 828) beschriebenen rothen und weissen Verbindungen von 4 und 3 Molekülen Quecksilberjodid auf 2 Moleküle salpetersaures Quecksilberoxyd wurden nach den von ihnen gegebenen Vorschriften nicht erhalten, dagegen lieferte die Vorschrift von Preuss, Zusatz von Jod zu kochendem salpetersauren Quecksilberoxyd von 1.35 specifischem Gewicht, dieselben eben beschriebenen weissen Krystalle (5), welche also die einzige derartige Verbindung zu sein scheinen.

Um das Quecksilber in diesen Verbindungen zu bestimmen, löst man sie in Jodkalium, fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff und wägt das Schwefelquecksilber nach dem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff. Zur Ermittelung des Jodes wurden die Krystalle mit Magnesiumfeile bis zur Zersetzung digerirt, worauf das Jod aus dem farblosen Filtrate durch Silbersalpeter und nachträgliches Ansäuern gefällt wurde.

Hannover, Laboratorium der technischen Hochschule.

680. Oscar Jacobsen: Ueber die Eigenschaften des 1, 3, 4 Metaxylenols.

(Eingegangen am 29. December.)

Nach einer kürzlich gemachten Mittheilung [1]) haben Staedel und Hölz das von mir als eine Flüssigkeit beschriebene 1, 3, 4 Metaxylenol als eine bei 27—28⁰ schmelzende Krystallmasse erhalten und ausserdem den Siedepunkt desselben bei 216.5⁰ statt bei 211.5⁰ gefunden.

Das genannte Xylenol wurde von mir zuerst durch Kalischmelzung aus dem entsprechenden metaxylolsulfonsauren Natrium gewonnen [2]). Ich habe dasselbe später auch durch Erhitzen völlig reiner *o*-Oxymesitylensäure mit Salzsäure auf 200⁰ dargestellt [3]). Umgekehrt habe ich die *o*-Oxymesitylensäure aus dem Xylenol gewonnen [4]), auch die durch Oxydation des letzteren in der Kalischmelze entstehenden Phenolsäuren ausführlich untersucht [5]). Dasselbe Xylenol wurde ferner im hiesigen Laboratorium dargestellt aus reinem 1, 3, 4 Nitrometaxylol [6]), sowie durch Destillation mit Kalk aus der besonders leicht rein zu gewinnenden *m*-Xylidinsulfonsäure [7]).

Bei den genannten Operationen habe ich wiederholt sehr grosse Mengen des reinen Xylenols unter Händen gehabt. Dasselbe siedete stets durchaus scharf und constant bei 211.5⁰. (Quecksilber ganz im Dampf. Reines Naphtalin siedete an demselben Thermometer unter genau gleichen Bedingungen bei 218⁰.) Es gelang mir nie, das Xylenol zum Erstarren zu bringen, sondern selbst bei —20⁰ bildete dieses, ähnlich wie gewöhnlich das Glycerin, nur eine dickflüssige Masse.

Veranlasst durch die Mittheilung von Staedel und Hölz habe ich jetzt nochmals das 1, 3, 4 Metaxylenol sowohl aus dem reinen entsprechenden Xylidin, wie aus der 1, 3, 4 Metaxylolsulfonsäure dargestellt und seine Eigenschaften zunächst wieder genau wie früher gefunden. Hr. Staedel hatte dann aber die Güte, mein Xylenol, von welchem ich ihm Proben übersandte, mit einem Stückchen seines krystallinisch erstarrten Präparates in Berührung zu bringen. Er fand, dass das meinige dadurch ebenfalls schnell und vollständig zu

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2921.
[2]) Diese Berichte XI, 24.
[3]) Diese Berichte XI, 2052.
[4]) Diese Berichte XIV, 44.
[5]) Diese Berichte XI, 374.
[6]) Diese Berichte XIII, 1558.
[7]) Diese Berichte XVI, 193.

einer strahlig krystallinischen, bei 25—26° schmelzenden Masse erstarrte und stellte mir so zum Erstarren gebrachtes Xylenol für denselben Versuch wieder zur Verfügung.

Bevor ich indess dasselbe benutzte, um die Krystallisation grösserer Mengen meines »flüssigen« Xylenols einzuleiten, versuchte ich nochmals, das letztere ohne solche Anregung zum Erstarren zu bringen. Ich liess dasselbe etwa 40 Stunden lang bei einer in der Nacht auf —8° sinkenden Temperatur im Freien stehen und kühlte es inzwischen zweimal gegen 2 Stunden lang auf —16 bis —20° ab, wobei die Wandungen des Glases wiederholt mit einem scharfkantigen Glasstabe gerieben wurden. Das Xylenol wurde, wie bei allen meinen früheren Versuchen, wieder sehr dickflüssig, ohne zu erstarren. Als ich mich dann aber anschickte, die Erstarrung durch festes Xylenol einzuleiten, fand sich, dass am dritten Tage, und zwar bei einer Kälte von kaum —4°, die ganze Menge des Xylenols bereits freiwillig zu einer langfasrigen, durchaus festen Krystallmasse erstarrt war. Auch in Zimmertemperatur blieb diese Masse so hart, dass sie sich nur durch Zerbrechen der Flasche von dieser trennen liess. Sie liess sich zu einem feinen, trocknen Pulver zerreiben und als solches in einem geheizten Zimmer aufbewahren. Dieses Xylenol schmolz ohne jede weitere Reinigung bei 25.0—25.2°. (Es wurde für die Schmelzpunktbestimmungen in sehr dünner Schicht in dünnwandigen Glaskügelchen zum Erstarren gebracht.) Durch wiederholtes Pressen des gepulverten Xylenols zwischen langsam erwärmten porösen Thonplatten liess sich der Schmelzpunkt nur bis auf 25.8—26.0° erhöhen. Auch der bis zu allerletzt zwischen den Thonplatten festgebliebene Theil schmolz stets vollständig bei 26°. Als höchste Temperatur, welche durch ein Normalthermometer in einer grösseren Menge des geschmolzenen und durch einen Krystall wieder zum Erstarren gebrachten Xylenols während dieser Erstarrung angezeigt wurde, beobachtete ich 25.4°.

Ich muss darnach den Schmelzpunkt des Xylenols zu 25.4—26° angeben. Auch Hr. Staedel glaubt, wie er mir gütigst mittheilte, dass der wahre Schmelzpunkt etwas niedriger als bei 27—28° lieg, wie er bei der Bestimmung im Röhrchen gefunden wurde.

Was den Siedepunkt betrifft, so hat Hr. Staedel den Grund von der Verschiedenheit unserer Angaben jetzt in einer Unrichtigkeit des zuerst von ihm benutzten Thermometers entdeckt und den richtigen Siedepunkt seines Xylenols nunmehr, genau meiner Angabe entsprechend, bei 211.5° gefunden.

681. Alfred Einhorn: Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthält.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

In einer vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass nur gewisse Beimengungen des rohen Chinaldins mit Chromylchlorid reagiren und es demnach mit Hülfe der Étard'schen Reaction nicht gelingt, das Chinaldin in den entsprechenden Aldehyd überzuführen. Im Verlaufe meiner diesbezüglichen Versuche habe ich jedoch eine Methode aufgefunden, nach welcher man diese Verbindung mit Leichtigkeit herstellen kann. Hierüber möchte ich mir erlauben der Gesellschaft Bericht zu erstatten.

Vor einiger Zeit haben Jacobsen und Reimer[2]) die interessante Beobachtung gemacht, dass das Chinaldin sich mit aromatischen Aldehyden zu condensiren im Stande ist; so entsteht z. B. bei der Vereinigung von Chinaldin mit Benzaldehyd des Benzylidenchinaldin $C_9H_6N - CH = CH - C_6H_5$. Genau ebenso wie die aromatischen Aldehyde verhält sich auch das Chloral diesem methylirten Chinolin gegenüber und liefert unter ähnlichen Umständen das

Trichloräthylidenchinaldin, $C_9H_6N - CH = CH - CCl_3$.

Die Herstellung dieser Verbindung gelingt schon, wenn man Chinaldin mit überschüssigem Chloral auf 100—110° erwärmt, wobei das Chloral selbst als Condensationsmittel wirkt, vortheilhafter ist es jedoch, die Verbindung durch Erwärmen von äquivalenten Mengen der Componenten mit wenig Chlorzink bei Wasserbadtemperatur darzustellen, wobei nach ca. $1^1/_2$ Stunden der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse erhärtet, welche man zur Reindarstellung nur mit absolutem Alkohol auszukochen und unter Anwendung von Thierkohle aus demselben Lösungsmittel umzukrystallisiren hat. Man erhält das Trichloräthylidenchinaldin dann in blendend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{12}H_8NCl_3$	Gefunden
Cl	39.08	39.31 pCt.

Das Trichloräthylidenchinaldin erleidet beim Erwärmen mit Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung eine bemerkenswerthe

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3144.

[2]) Diese Berichte XVI, 1086, 2602.

Veränderung, es geht nämlich dabei in das Natronsalz einer Säure von der empirischen Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ über, welches sich leicht isoliren lässt, wenn man die Flüssigkeit weit genug eindampft. Da sich das Salz aus Alkohol umkrystallisiren lässt, wobei es in schwach orangefarbenen Nadeln erhalten wurde, so eignet es sich zur Reinigung der Säure. Hierzu kann man sich auch des salzsauren oder schwefelsauren Salzes bedienen, welche die Eigenschaft haben, in wenig überschüssiger Säure schwerlöslich zu sein, und mithin ausfallen, wenn man die alkalische Reactionsflüssigkeit, nachdem man den Alkohol weggekocht hat, schwach ansäuert.

Um die Säure selbst zu isoliren, neutralisirt man die wässerige Lösung eines der Salze, wobei sie weiss ausfällt und aus verdünntem Alkohol dann in prächtigen, durchsichtigen Nadeln krystallisirt. Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Verbindung führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$	Berechnet für $C_{12}H_9NO_2$	Gefunden
C	66.36	72.36	65.77 pCt.
H	5.07	4.52	5.17 »

Dieses analytische Ergebniss war auffallend, da ich erwartet hatte, dass bei der beschriebenen Reaction die Chinolylacrylsäure $C_{12}H_9NO_2$ entsteht; deshalb wurde die neue Säure zunächst darauf geprüft, ob sie nicht vielleicht ein Molekül Krystallwasser enthält, welches bei 110° noch festgehalten wird; als sie zu dem Zweck auf 160° erhitzt wurde, konnte jedoch eine Gewichtsabnahme nicht constatirt werden.

Ich habe des Weiteren einige Salze der Säure analysirt und dabei stets Werthe erhalten, welche zu Gunsten der Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ sprechen.

Versetzt man z. B. die wässerige Lösung des salzsauren Salzes der Säure mit Platinchlorid, so entsteht ein eigelber Niederschlag, welcher sich aus schwach salzsaurem Wasser in kleinen Nädelchen, welche zu kugeligen Aggregaten vereint sind, abscheidet und das krystallwasserhaltige Platindoppelsalz der Säure von der Formel $(C_{12}H_{11}NO_3HCl)_2 . PtCl_4 + 5H_2O$ ist; wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht.

Krystallwasserbestimmung.

	Ber. für $(C_{12}H_{11}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4 + 5H_2O$	Gefunden
Aq	9.66	9.91 pCt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{11}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$,	Berechnet für $(C_{12}H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$	Gefunden
Pt	23.06	24.09	23.24 pCt.

Ferner wurde das Silbersalz dargestellt und zu dem Zweck die wässerige Lösung des Natronsalzes der Säure mit Silbernitratlösung versetzt, wobei zunächst ein hellgelber Niederschlag ausfällt, der jedoch sehr schnell schwarz wird; ich habe denselben aus verdünntem Alkohol, welcher ihn sehr schwer löst, umkrystallisirt und dabei das Silbersalz in schneeweissen Kryställchen erhalten. Es gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}NO_3Ag$,	für $C_{12}H_8NO_2Ag$	Gefunden
Ag	33.33	35.29	33.33 pCt.

Es sei noch angeführt, dass sich die vorliegende Säure mit Brom zu verbinden vermag, und zwar sowohl beim Verweilen in einer Bromatmosphäre als auch beim Versetzen ihrer warmen Chloroformlösung mit einer Auflösung von Brom in demselben Lösungsmittel.

Aus den spärlichen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen einen Schluss bezüglich der Constitution der neuen Säure zu ziehen, halte ich für verfrüht und möchte mir vorbehalten, auf diese Frage später, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, zurück zu kommen.

Py-1-Chinaldehyd.

Interessant verhält sich die Säure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali, welche ich analog dem Verfahren ausgeführt habe, welches R. Geigy und ich[1]) zur Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd aus der entsprechenden Nitrozimmtsäure ausgearbeitet haben. Es wurde nämlich die einprocentige, kalt gehaltene Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Benzol versetzt und unter lebhaftem Schütteln so lange mit einer fünfprocentigen Permanganatlösung versetzt, bis ihre rothe Farbe bestehen bleibt, wozu nur verhältnissmässig wenig Oxydationsmittel nothwendig ist. Es findet sich dann in der Benzollösung, welche man ohne Weiteres von der wässerigen Flüssigkeit abheben kann, ein neuer Körper, welcher beim Abdestilliren des Lösungsmittels in weissen Krystallen zurückbleibt und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen Nadeln erhalten wird, welche Fettglanz zeigen und bei 103—104° schmelzen. Diese Verbindung ist nichts anderes als der dem Chinaldin entsprechende Aldehyd, für welchen ich den Namen Py-1-Chinaldehyd in Vorschlag bringen möchte.

Was die Eigenschaften des Aldehyds anbelangt, so ist zu bemerken, dass er sich in Säuren leicht auflöst, ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reducirt und sich mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung condensirt zu einer aus absolutem

---

[1]) Diese Berichte XVII, 121.

Alkohol in schwach gelb gefärbten, spitzen Nadeln krystallisirenden Verbindung vom Schmelzpunkt 198—199°.

Ich habe das Platindoppelsalz dieses Aldehyds hergestellt durch Fällen der Lösung seines salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Es löst sich in heissem, angesäuerten Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in gelben, durchsichtigen Krystallen ab, welche krystallwasserhaltig sind und deren Zusammensetzung der Formel $(C_9H_6N . CHO . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$ entspricht.

Krystallwasserbestimmung.

Ber. für $(C_9H_6N . CHO . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
Aq	4.75	5.22 pCt.
Ber. für $(C_9H_6N . CHO . HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.9	26.69 pCt.

Die vorstehend beschriebene Methode, welche es erlaubt, aus methylirten Chinolinen Aldehyde der Chinolinreihe herzustellen, welche die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthalten, beabsichtige ich auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin zu prüfen, besonders gedenke ich dieselbe auf das Lepidin und auf die reducirten methylirten Chinoline auszudehnen, auch habe ich Versuche in Angriff genommen, die Methode auf methylirte Pyridine zu übertragen.

Zu dieser Mittheilung, welche noch manche Lücke aufzuweisen hat, sehe ich mich veranlasst, weil Hr. Kinkelin im Auftrage des Hrn. von Miller in der letzten Sitzung der hiesigen chemischen Gesellschaft ganz kurz über die in derselben enthaltenen Versuche referirt hat, welche im Laboratorium des Hrn. von Miller ebenfalls angestellt worden sind. Da ich mich schon seit einiger Zeit mit der Herstellung der Aldehyde des Chinolins beschäftige, wie aus meiner letzten Publication, S. 3144 dieser Berichte hervorgeht, und weil ich ferner gleichzeitig und unabhängig von Hrn. von Miller die Methode, welche zur Herstellung der im Pyridinkern substituirten Aldehyde des Chinolins führt, aufgefunden habe, so möchte ich mir durch diese Publication das Recht wahren, das neue Gebiet weiter bearbeiten zu können.

682. Alexander Herzfeld: Ueber Maltodextrin.

(Eingegangen am 27. December.)

Unter diesem Namen habe ich in meiner im Jahre 1879 erschienenen Dissertation [1]) einen Körper beschrieben, welcher sich bei der Verzuckerung der Stärke mittelst Diastase bildet, und der eine Art Uebergangsproduct zwischen Maltose und Dextrin vorstellt. Bezüglich des Verhaltens der Substanz gegen Hefe fand ich, dass dieselbe leicht vergährbar war. Wenn in einer neuerdings erschienenen Arbeit von Brown und Morris [2]) dies für den gewöhnlichen Saccharomyces cerevisia bestritten wird, so möchte ich daran erinnern, dass zu meinen damaligen Versuchen gewöhnliche Presshefe verwendet wurde, welche auch andere Species der Hefe enthalten haben kann, dass also meine Angaben mit denjenigen von Brown und Morris nicht im Widerspruch stehen; denn Brown und Morris fanden, dass die secundären Formen der Hefe sich anders als die genannte verhielten.

Ich möchte ferner darauf hinweisen, dass zur Zeit, als meine Arbeit erschien, Brown und Heron's und O'Sullivan's neueste Untersuchungen über die Umwandlungen der Stärke durch Diastase nicht bekannt waren, und dass selbstverständlich durch deren Resultate meine damaligen Ansichten über die Art des Zerfalles des Stärkemoleküls wesentlich modificirt worden sind.

Das von mir erhaltene Maltodextrin war nicht ganz frei von Maltose; ich erkannte dies mit Sicherheit erst später bei der näheren Untersuchung der Acetylverbindung, die sich als keine einheitliche Substanz erwies. Bereits im Jahre 1881 theilte ich dies Hrn. Brown brieflich mit, unterliess aber eine Publication, weil ich die weitere Bearbeitung dieses Themas Hrn. Brown überlassen wollte. Wie mir derselbe erst im October d. J. zugestand, habe ich schon damals in Bezug auf Verhalten gegen polarisirtes Licht und Zusammensetzung dem Maltodextrin dieselben Eigenschaften zugeschrieben, welche Brown und Morris jetzt an demselben bestätigt haben. Eine Differenz zwischen Brown's und meinen Ansichten bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens dieser wichtigen Substanz hat also niemals existirt, und bedaure ich nur, dass Hr. Brown seiner mir bereits im October ausgesprochenen Absicht, bei ferneren Publicationen der citirten Arbeit lediglich aus Gerechtigkeitsgefühl dieser

[1]) Diese Berichte XII, 2120.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 231, 121; Journ. of the Chemical Society 47, 527.

Sachlage Rechnung zu tragen, bei der jetzigen Veröffentlichung in den Annalen nicht nachgekommen ist.

Ich bitte, diese Mittheilung nicht als einen Ausdruck der Animosität gegen Hrn. Brown aufzufassen, welcher mir mittheilt (was ich ihm gern glaube), dass ihm zu seinem grössten Bedauern der Inhalt und die Existenz meines Schreibens von 1881 entfallen gewesen wäre, als er die citirte Arbeit schrieb, auch will ich keine Prioritätsansprüche geltend machen, sondern ich möchte mich lediglich vor dem Verdacht wahren, wissentlich jahrelang fehlerhafte Angaben in der Literatur bestehen gelassen zu haben, ohne an deren Berichtigung zu denken.

---

683. S. Gabriel: Synthese von Derivaten des Isochinolins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCXVII; vorgetragen vom Verfasser.]

(Eingegangen am 30. December.)

Vor einigen Monaten (S. 2445) habe ich gezeigt, dass durch eine Reihe von Reactionen

Benzylidenphtalid in das isomere Isobenzalphtalid

$$C_6H_4 \begin{cases} C = CH . C_6H_5 \\ CO - O \end{cases} \qquad\qquad C_6H_4 \begin{cases} CH = C . C_6H_5 \\ COO \end{cases}$$

übergeführt werden kann.

Um zur weiteren Untersuchung der letzteren Verbindung genügend Material zu gewinnen, wurden die Bedingungen für möglichst günstige Ausbeute bei den einzelnen Operationen ermittelt und dabei folgende Resultate erzielt.

Darstellung von Benzylidenphtalid. 100 g Phenylessigsäure, 110 g Phtalsäureanhydrid und 2.5 g Natriumacetat werden in einem $^3/_4$ L-Kolben erwärmt, welcher mit Luftkühlrohr versehen ist; selbiges ist von einem wasserdampfdurchströmten, bleiernen Schlangenrohr umgeben und am oberen Ende abwärts gebogen; diese Vorrichtung bewirkt, dass das während der Bildung des Benzylidenphtalids entweichende Wasser nicht in die heisse, geschmolzene Masse zurückfällt und die Reaction mithin ruhiger und gleichmässiger verläuft. Das in dem kurzen, absteigenden Schenkel des Kühlrohrs condensirte Wasser tropft in ein untergestelltes Gefäss, und seine Menge lässt erkennen,

wie weit die Reaction gediehen. Bei der geringen Quantität des benutzten Natriumacetats — sie beträgt nur $^1/_8$ der früher angewandten Menge — bleibt während des gelinden Erhitzens der Kolbeninhalt $^1/_2$—1 Stunde lang völlig klar und durchsichtig; erst später bildet sich eine dünne, schaumige Haut, die im weiteren Verlauf fast völlig wieder verschwindet; nach ca. 2 Stunden ist die Operation beendet. Nach dem Erkalten wird der Kolben mit Alkohol nahezu gefüllt, auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Reactionsproductes erhitzt und die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde gekocht: während des Erkaltens gesteht sie zu einem Krystallbrei, der abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet 120 bis 128 g Benzylidenphtalid darstellt, d. h. man erhält 75—78 pCt. der theoretischen Ausbeute, während früher[1]) nur ca. 60 pCt. resultirten.

Zur Ueberführung in Dinitrobenzylidenphtalid[2]) wird Benzylidenphtalid in 3 Theilen Benzol gelöst und in der früher beschriebenen Weise behandelt; je 10 g Benzylidenphtalid liefern 14 g roher Dinitroverbindung.

Zur Umwandlung in Nitrobenzylidenphtalid[3]) löst man zweckmässig 10 Theile rohe Dinitroverbindung in 20 Theilen heissem Alkohol, fügt 10 Theile heisses Wasser hinzu, erwärmt den entstandenen Krystallbrei noch ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und lässt ihn erkalten: es resultiren nur 3.9 g, d. h. ca. 46 pCt. der theoretischen Ausbeute. Aus gereinigter Dinitroverbindung werden bei gleicher Behandlung nahezu theoretische Ausbeuten erzielt; die Gesammtausbeute ist aber nicht besser.

Bei der Reduction zu Isobenzalphtalid[4]) erhält man aus 60 g Nitrobenzylidenphtalid 35—40 g rohes, meist gelbbraun gefärbtes Isobenzalphtalid; mit Benzol erwärmt, geht es in Lösung und lässt einen weissen Körper (2—3 g) zurück, der in einer späteren Abhandlung besprochen werden soll. Nach Verdunsten des Benzols verbleibt gelbgefärbtes Isobenzalphtalid. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 47 g aus 100 g Phenylessigsäure.

Das in der vorigen Mittheilung[5]) bereits erwähnte

Isobenzalphtalimidin

wird aus dem rohen Isobenzalphtalid (15 g) durch 8—10stündiges Erhitzen mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak auf 100° erhalten, und zwar entstehen bei langsamem Erkalten des Digestionsrohrs schöne Kry-

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1251.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1255.
[4]) Diese Berichte XVIII, 2445.
[5]) Diese Berichte XVIII, 2450.

stalle, über deren krystallographische Untersuchung Hr. Dr. A. Fock mir gütigst folgendes mittheilt:

»Isobenzalphtalimidin krystallisirt asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8608 : 1 : (?)$$

$$\begin{array}{llll} \alpha = & 88^0\ 28' & A = & 82^0\ 43' \\ \beta = & 111^0\ 24' & B = & 112^0\ 32' \\ \gamma = & 74^0\ 47' & C = & 73^0\ 12'. \end{array}$$

Beobachtete Formen:

$a = \infty \bar{P} \infty\ (100)$, $b = \infty \breve{P} \infty\ (010)$, $c = 0P\ (001)$, $m = \infty P',\ (110)$.

Glänzende, schwach gelblich gefärbte Krystalle, in der Regel von prismatischem Habitus. Andere Endflächen als die Basis (001) wurden an keinem Individuum beobachtet, so dass eine vollständige Bestimmung des Axenverhältnisses nicht möglich war. Krystalle häufig Zwillinge nach dem Hemiprisma (110).

	Beobachtet	Berechnet
$a : b = 100 : 0\bar{1}0$ =	$73^0\ 12'$	—
$a : c = 100 : 001$ =	$67^0\ 28'$	—
$b : c = 0\bar{1}0 : 001$ =	$82^0\ 43'$	—
$b : m = 010 : 110$ =	$52^0\ 43'$	—
$c : m = 001 : 110$ =	$77^0\ 58'$	$77^0\ 49'$

Spaltbarkeit vollkommen nach b (010), minder vollkommen nach a (100). Nähere optische Untersuchung wegen Unvollkommenheit des Materials nicht ausführbar.«

Was die Constitution des Isobenzalphtalimidins angeht, so war in der vorigen Abhandlung vorläufig die Wahl zwischen den Formeln

$$C_6H_4 \begin{array}{l} CH{=}{=}C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\quad\ \vdots \\ CO{-}{-}NH \end{array} \quad (I) \quad \text{und} \quad C_6H_4 \begin{array}{l} CH_2{-}{-}C\,.\,C_6H_5 \\ \quad\quad\ \ \vdots\vdots \\ CO{-}{-}N \end{array} \quad (II)$$

gelassen worden. Nunmehr scheint mir die Formel I entschieden den Vorzug vor Formel II zu verdienen und zwar 1) weil die Bildung einer Substanz von Formel I aus Ammoniak und Isobenzalphtalid sich ohne Atomwanderung erklärt, welche bei Annahme der Formel II stattgefunden haben müsste, und weil 2) die nachstehend beschriebenen Umsetzungen unter Annahme der Formel I am leichtesten verständlich erscheinen.

Die unten geschilderten Resultate zeigen den engen Zusammenhang zwischen dem aus Ammoniak und Isobenzalphtalid entstandenen Isobenzalphtalimidin und dem (Iso) Chinolin und erinnern an das Verhalten der Komen- und Komansäure, Chelidonsäure, Dehydracetsäure und Cumalinsäure, welche durch Ammoniak gleichfalls in Pyridinderivate übergeführt werden.

Verhalten des Isobenzalphtalimidins gegen Phosphorchloride.

Durch Erhitzen mit einem Gemisch von Phosphortri- und -pentachlorid auf 200—220° geht Isobenzalphtalimidin, wie früher erwähnt[1]), in eine bei 162—163° schmelzende Verbindung $C_{15}H_9NCl_2$ und einen bei etwa 70—75° schmelzenden Körper über.

Weitere Versuche haben gelehrt, dass durch 3stündiges Erwärmen des Reactionsgemisches auf nur 100° gleichfalls die beiden Körper entstehen, dass ferner erstere Verbindung dem Pentachlorid, letztere dem Trichlorid ihre Entstehung verdankt. Wird nämlich 1 Theil Isobenzalphtalimidin mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid innig verrieben, im Rohr 3 Stunden auf 100° erwärmt und das theils feste, theils flüssige Product mit Alkohol versetzt, so gesteht es zu einem Krystallbrei der Verbindung $C_{15}H_9NCl_2$ (über 1 Theil).

Erhitzt man dagegen 1 Theil Isobenzalphtalimidin mit $2^1/_2$ Theilen Trichlorid 5 Stunden auf 100° oder zweckmässiger auf 130°, löst die flüssige Masse in Alkohol und fügt Wasser hinzu, so fällt die niedrig schmelzende Verbindung (ca. $^1/_2$ Theil) aus.

In weit besserer Ausbeute bildet sich die letztere, wenn man 1 Theil Isobenzalphtalimidin mit 2 Theilen Phosphoroxychlorid im Kolben am Luftkühlrohr eine viertel bis eine halbe Stunde erhitzt, und den Kolbeninhalt, wie zuvor angegeben, mit Alkohol und Wasser behandelt: man erhält ca. 1 Theil des niedrig schmelzenden Körpers. Selbiger stellt aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt feine, flache, spitzige Nadeln dar, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Aether, nicht ganz so leicht in Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei 77—78°.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe, welche auf die Formel

$$C_{15}H_{10}NCl$$

stimmen.

Ber. für $C_{15}H_{10}NCl$		Gefunden I.	II.	III.	
C	75.16	75.42	—	—	pCt.
H	4.18	4.53	—	—	»
N	5.85	—	5.82	—	»
Cl	14.82	—	—	14.79	»

Die Entstehung der neuen Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung geben:

$$C_{15}H_{11}NO - OH + Cl = C_{15}H_{10}NCl.$$

[1]) Diese Berichte XVIII, 2450.

Das Isobenzalphtalimidin verhält sich also bei diesen Reactionen anscheinend wie eine hydroxylhaltige Verbindung, insofern es Cl für H + O aufnimmt; es könnte also zweckmässig erscheinen, ihr die Constitutionsformel

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH : C . C_6H_5\\ \vdots \\ C(OH):N\end{array}\right. \text{ (III) statt } C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH : C . C_6H_5\\ \vdots \\ CO . NH\end{array}\right.$$

zu geben, und sie mithin dem Carbostyril, welches von P. Friedländer[1]) als ein Oxychinolin erkannt ist, an die Seite zu stellen; damit wäre zugleich eine völlige Analogie in dem Verhalten des Isobenzalphtalids und der Cumalinsäure[2]) gegen Ammoniak ausgedrückt:

$$C_6H_4\begin{array}{l}CH = C . C_6H_5\\ \vdots \\ CO - O\end{array} + NH_3 = H_2O + C_6H_4\begin{array}{l}CH = C . C_6H_5\\ \vdots \\ C(OH):N\end{array}$$

$$(C_2H_2)^{II}\begin{array}{l}C(CO_2H) = CH\\ \vdots \\ CO - O\end{array} + NH_3 = H_2O + C_2H_2\begin{array}{l}C(CO_2H) : CH\\ \vdots \\ C(OH) : N\end{array}$$

Cumalinsäure — Oxynicotinsäure.

Gegen diese Auffassung lässt sich geltend machen, dass Isobenzalphtalimidin im Gegensatz zum Carbostyril, welches salzartige Verbindungen[3]) eingeht, keinen sauren Charakter zeigt: es löst sich zwar ein wenig in siedender Natronlauge, fällt aber beim Erkalten wieder aus; ferner ist zu bemerken, dass nach v. Pechmann's neuesten Versuchen[4]) die Annahme einer Atomgruppirung --- CO --- NH --- auch in der Oxynicotinsäure nicht ausgeschlossen erscheint.

Von der Frage, ob dem Isobenzalphtalimidin Formel I oder III zukommt, bleibt unsere Anschauung von der Constitution des bei 77—78° schmelzenden Chlorkörpers unberührt; wir haben in ihm die Gruppirung --- CCl : N --- anzunehmen: denn aus Formel III ergiebt sich selbige von selbst, und wenn man sich für Formel I entscheidet, so gilt die Annahme, dass zunächst der Complex --- CCl_2 . NH --- entstanden und später unter Abgabe von HCl in --- CCl : N --- übergegangen sei, ein Vorgang, der sich wie bekannt bei der Darstellung der Imidchloride aus Säureamiden und Phosphorchlorid abspielt. Die Formel des Chlorkörpers wird demnach sein.

$$C_6H_4\begin{array}{l}CH : C . C_6H_5\\ \\ CCl : N\end{array} = C_{15}H_{10}ClN \text{ (Schmp. 77—78°)}.$$

---

[1]) Diese Berichte XV, 2103 etc.

[2]) v. Pechmann und Welsh, diese Berichte XVII, 2389.

[3]) Friedländer, diese Berichte XIV, 1916.

[4]) Diese Berichte XVIII, 317.

Hinsichtlich der Constitution des oben erwähnten Dichlorkörpers ist zu bemerken, dass eines seiner Chloratome dieselbe Stellung einnimmt, die es im Monochlorkörper inne hat, denn letzterer liess sich durch Digestion mit Phosphorpentachlorid bei 100° in ersteren überführen; die Stellung des zweiten Chloratoms ergiebt sich aus der Untersuchung der folgenden Verbindung.

Kocht man ein Gemisch von 1 Theil Dichlorkörper mit 1 Theil rothem Phosphor und 8 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) am Rückflusskühler, so schwimmt auf der Flüssigkeit zunächst ein Harz, welches nach ca. $^1/_2$ Stunde in Lösung geht, so dass sie schliesslich nur noch von rothem Phosphor erfüllt bleibt. Nach 1 Stunde lässt man erkalten, wobei die gelbliche Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt, den man absaugt, mit wenig Wasser wäscht und in heissem Alkohol löst. Die alkoholische Lösung wird vom Phosphor abfiltrirt und hinterlässt verdunstet citronengelbe Krystalle, welche mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade unter Umschütteln solange erhitzt werden, bis sie in farblose Oeltröpfchen übergegangen sind; letztere erstarren beim Erkalten, werden abfiltrirt, in heissem Alkohol, worin sie leicht löslich, gelöst und die Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt: die erkaltende Flüssigkeit scheidet demantglänzende, kurze, bei 68—70° schmelzende Säulchen ab, deren Analyse zu folgender Formel führte:

$$C_{15}H_{10}NCl.$$

	Ber. für $C_{15}H_{10}NCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.16	75.47	—	pCt.
H	4.18	4.36	—	»
Cl	14.82	—	14.57	»

Mit der früher beschriebenen, nur um ca. 10° höher schmelzenden Verbindung ist der neue Körper isomer und nicht etwa identisch, denn er ist eine ausgesprochene, wenn auch schwache Base, löst sich in Säuren und bildet, wenn man ihn z. B. in verdünnter, heisser Salzsäure löst, dann concentrirte Säure hinzufügt und erkalten lässt, kleine, derbe, wohlausgebildete, wasserklare Kryställchen eines Chlorhydrates, $C_{15}H_{10}NCl.HCl$, welches bei 100° unter Verlust von Salzsäure in ein zähes Oel übergeht, dagegen nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine der obigen Formel entsprechende Menge Salzsäure enthält:

	Berechnet	Gefunden
HCl	13.18	13.05 pCt.

Die angesäuerte, heisse Lösung des Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Platinchlorid ein sehr schwerlösliches Platinsalz in

orangegelben Nadeln ab, welche über Schwefelsäure getrocknet folgenden Platingehalt zeigten:

Ber. f. $(C_{15}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	21.85	22.05 pCt.

Da sich die vorliegende, chlorhaltige Base von dem früher beschriebenen, bei 77—78° schmelzenden Körper $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH : C . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ CCl : N \end{array}\right.$ unterscheidet, so muss in ihr das Chloratom eine andre Stelle als in letzterem einnehmen, d. h. entweder (I) in den Complex C_6H_4 oder (II) in den Rest C_6H_5 oder (III) in die mit C_6H_4 und $C . C_6H_5$ verbundene Gruppe CH substituirend eingetreten sein. Zur Entscheidung zwischen diesen 3 Möglichkeiten wurde die Substanz der Oxydation unterworfen; dabei war unter den Oxydationsproducten im ersten Fall eine chlorirte Phtalsäure, im zweiten eine chlorirte Benzoësäure, im dritten Phtal- und Benzoësäure zu erwarten.

Die Oxydation der Base vollzieht sich leicht, wenn man die schwach schwefelsaure Lösung bei 100° mit etwa $3^1/_2$ Theilen Permanganat in verdünnter Lösung allmählich versetzt; die klare Flüssigkeit wird von den Manganoxyden abfiltrirt, etwas eingeengt und stehen gelassen, wobei sich zarte Kryställchen abscheiden; selbige sind absolut chlorfrei, enthalten Phtalsäure, welche durch die Fluoresceïnreaction, und Benzoësäure, welche durch Sublimation bei 100° nachgewiesen wurde. Hierdurch ist die erste und zweite Möglichkeit ausgeschlossen, und der Chlorbase kommt mithin die Formel zu:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CCl = C . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ CH = N \end{array}\right. = C_{15}H_{10}NCl \text{ (Schmp. 68—70°).}$$

Der Dichlorkörper, welcher bei der Reduction die vorliegende Chlorbase liefert und, wie oben erwähnt, aus dem bei 77—78° schmelzenden Monochlorproduct durch weitere Chlorirung dargestellt werden kann, ist nunmehr folgendermassen zu formuliren:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CCl : C . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ CCl : N \end{array}\right. = C_{15}H_9NCl_2 \text{ (Schmp. 162—163°)}$$

und die Bildung der Chlorbase vollzieht sich also nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{array}{l} CCl : C . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ CCl . N \end{array} + HH = HCl + C_6H_4\begin{array}{l} CCl : C . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \vdots \\ CH : N \end{array}$$

Wie vorstehende Gleichung erkennen lässt, ist das dem Stickstoff benachbarte Chloratom bei der Reduction mit kochender Jodwasserstoffsäure eliminirt worden; es war also anzunehmen, dass der

bei 77—78° schmelzende Monochlorkörper, welcher das Chlor in derselben Stellung enthält, bei analoger Behandlung ein chlorfreies Product liefern würde.

Die zu diesem Ende angestellten Versuche haben ergeben, dass es, um eine völlige Umsetzung im gewünschten Sinne zu erzielen, zweckmässig ist, auf höhere Temperatur als bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure (127°) zu erhitzen und zwar wie folgt zu verfahren. Ein Gemisch von 6 Theilen Monochlorkörper (Schmp. 77—78°) mit 1 Theil rothem Phosphor wird mit 24 Theilen Jodwasserstoffsäure 3 Stunden auf 170° im Digestionsrohr erhitzt: selbiges öffnet sich ohne Druck und enthält neben Phosphor und Jodwasserstoffsäure einen gelben Krystallbrei. Der gesammte Rohrinhalt wird mit viel Wasser gekocht, wobei schliesslich nur Phosphor ungelöst bleibt; die heiss filtrirte Lösung scheidet glänzende, schwefelgelbe Nadeln (Jodhydrat) ab, welche man nach völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, in heissem Wasser löst und mit Natronlauge versetzt: es fällt ein weisser flockiger Niederschlag, der aus heissem Alkohol in rhombischen Plättchen anschiesst, welche bei 103—105° schmelzen, sich mit Wasserdampf sehr langsam verflüchtigen, halogenfrei sind, basische Eigenschaften besitzen, und deren Analyse zu folgender Formel führte:

$$C_{15}H_{11}N.$$

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.81	87.97 pCt.
H	5.37	5.82 »

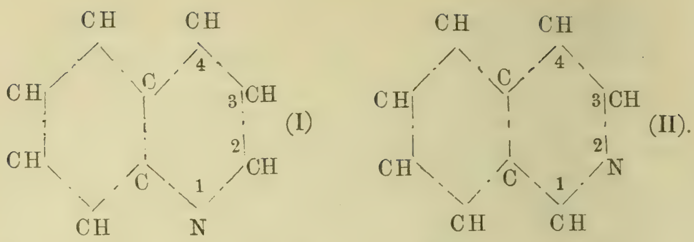
Die Substanz löst sich in Säuren, und ihre Salze sind besonders in überschüssiger Säure schwerlöslich. Die salzsaure, heisse Lösung giebt mit heissem Platinchlorid sofort orangeröthliche, feine, spitze Nädelchen eines Platinsalzes, $(C_{15}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$:

	Berechnet	Gefunden
Platin	23.69	23.49 pCt.

Bildung und Constitution der neuen Base sind aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$C_6H_4\begin{matrix} CH:C.C_6H_5 \\ \vdots \\ CCl:N \end{matrix} + H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:C.C_6H_5 \\ \vdots \\ CH:N \end{matrix}\right. + HCl.$$

Ein Blick auf die im Vorangehenden benutzten Formeln des Mono- und Dichlorproductes, sowie der chlorhaltigen und chlorfreien Base zeigen, dass Derivate und zwar phenylirte Derivate des zweiten Chinolins (II) vorliegen, welches sich vom gewöhnlichen Chinolin (I) durch die Stellung des Stickstoffatoms unterscheidet:



Bis vor kurzem war nur das erste Chinolin bekannt, nachdem die Arbeiten verschiedener Forscher ergeben hatten, dass synthetisches Chinolin und die aus Chinaalkaloïden erhaltene Base mit dem Steinkohlentheerchinolin identisch seien.[1]) Erst neuerdings haben Hoogewerff und van Dorp[2]) im Steinkohlentheerchinolin neben dem gewöhnlichen das zweite Chinolin beobachtet, welches sie Isochinolin nennen und durch Oxydation in Cinchomeronsäure überzuführen vermochten, während gewöhnliches Chinolin in Chinolinsäure übergeht.

Wenn man nach Maassgabe des obigen Schemas die Stellungen im stickstoffhaltigen Ringe durch Zahlen bezeichnet, werden die im vorangehenden beschriebenen Körper folgende Benennungen erhalten:

Dichlorkörper (Schmp. 162—163°):
(3) Phenyl-(1, 4) dichlorisochinolin.

Chlorkörper (Schmp. 77—78°):
(3) Phenyl-(1) chlorisochinolin.

Chlorbase (Schmp. 68—70°):
(3) Phenyl-(4) chlorisochinolin.

Base (Schmp. 103—105°): (3) Phenylisochinolin.

Die weitere Untersuchung des Phenylisochinolins hat bis jetzt ergeben, dass es identisch ist mit einer Base (Schmp. 99—100°), die ich vor einigen Jahren[3]) durch Destillation von Phtalimid über Zinkstaub gewann; die äusserst geringe Ausbeute erlaubte damals nicht, die Base weiter zu studiren, genügte indess, um auf analytischem Wege für die Zusammensetzung der Base die Formel $C_{15}H_{12}N$ oder $C_{15}H_{11}N$ aufzustellen.

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XVI, 425; 1381; 1501. O. Fischer, ebend. 720; Jacobsen und Reimer, ebend. 1082; Spalteholz, ebend. 1847.

[2]) Rec. des trav. chim. Pays-Bas. 4, 125 (diese Berichte XVIII, Ref. 382) und 285.

[3]) Diese Berichte XIII, 1684.

Der Schmelzpunkt der Base älteren Ursprunges, welche zur weiteren Reinigung nicht ausreichte, lag bei erneueter Prüfung zwischen 101—102°; Aussehen und Verhalten der beiden Basen und ihrer entsprechenden Salze zeigten die grösste Aehnlichkeit. Die bereits früher aufgestellte Bildungsgleichung der Base aus Phtalimid gestaltet sich nunmehr unter Benutzung der Constitutionsformeln folgendermaassen:

$$2\,C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right>NH + H_8 = CO_2 + NH_3 + 2\,H_2O + C_6H_4\left<\begin{matrix}CH = C\,.\,C_6H_5\\ |\\ CH = N\end{matrix}\right..$$

Vom Isochinolin resp. seinen Derivaten ist zu erwarten, dass sie ähnlich den Derivaten des Chinolins unter dem Einfluss gewisser reducirender Mittel in Hydroverbindungen übergehen werden.

Eine alkoholische Lösung des Dichlor- oder Monochlorkörpers (Schmp. 77—78°) wurde 3 Stunden mit überschüssigem, 3 procentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, das verbleibende zähe Harz mit wenig Eisessig auf dem Wasserbade eingedampft und die syrupöse Masse mit Wasser ausgekocht. Die von unlöslichem Harz abfiltrirte wässrige Lösung wird mit Salzsäure versetzt und scheidet, auf ein kleines Volumen eingeengt, beim Erkalten feine Nadeln eines Chlorhydrates ab, welches in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt, eine Emulsion feiner Tröpfchen giebt; man extrahirt die milchige Flüssigkeit mit Aether; selbiger hinterlässt bei der Verdunstung ein farbloses Oel, welches zu glasglänzenden Krystallen erstarrt, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoffdampf zerfliessen und bei 45—48° schmelzen.

Die Verbrennungen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{15}H_{15}N$
C	86.17	—	—	86.12 pCt.
H	7.35	—	—	7.18 »
N	—	7.19	6.84	6.70 »

und bei der Analyse des Chlorhydrates wurde gefunden:

Chlor: 14.63 pCt.; berechnet für $C_{15}H_{15}N\,.\,HCl$: 14.46 pCt. Cl.

Die neue Base ist mithin als

$$\text{(3) Phenyltetrahydroisochinolin, } C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH\,.\,C_6H_5\\ |\\ CH_2\,.\,NH\end{matrix}\right.,$$

zu bezeichnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll sich auch auf die Homologen des Benzylidenphtalids erstrecken.

Ich benutze die Gelegenheit, um eine frühere Angabe über α-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure richtig zu stellen.

Auf Seite 2448 dieses Jahrgangs der Berichte wird erwähnt, dass β-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure, $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 . CH(OH) . C_6H_5}{COOH}$, im freien Zustand existirt, während die α-Säure, $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH) . CH_2 . C_6H_5}{COOH}$, sofort in das entsprechende Lacton übergeht. Letzteres ist nicht richtig: man kann die α-Säure ebenfalls im freien Zustande erhalten, wenn man wie folgt verfährt.

α-Desoxybenzoïncarbonsäure[1]) wird in Natronlauge gelöst, die Lösung auf 10 ccm verdünnt, mit 40 g 3procentigem Natriumamalgam versetzt und stehen gelassen. Ueber dem Quecksilber erscheinen nach einiger Zeit ölige Schichten resp. Tropfen, die auf Zusatz von mehr Wasser in Lösung gebracht werden können. Die abgegossene, kalte wässrige Lösung giebt mit Salzsäure übersättigt eine Emulsion, die bald in ein feines Krystallpulver übergeht. Selbiges ist ammoniaklöslich, löst sich ferner in wenig lauem Alkohol und scheidet sich daraus durch Zusatz von wenig lauem Wasser und längeres Verweilen in der Kälte in kleinen, wohlausgebildeten, sechsseitigen Plättchen resp. kurzen, flachen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 94—96° zu einer Flüssigkeit, welche, momentan klar, sich bald — offenbar unter Wasserabscheidung — trübt. Den Analysen zufolge zeigt die Säure folgende Zusammensetzung: $C_{15}H_{14}O_3 = CO_2H . C_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . C_6H_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	74.38	74.08 pCt.
H	5.78	5.90 »

Durch Erhitzen auf 100° oder Kochen mit Wasser verwandelt sich die Säure in ein Oel, welches beim Stehen krystallinisch erstarrt, alsdann bei 58 bis 60° schmilzt und identisch ist mit dem Lacton $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH - CH_2C_6H_5}{COO}$, für welches früher[2]) der Schmelzpunkt 56 bis 57° angegeben worden ist.

---

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1021.

[2]) Loc. cit.

684. Ferd. Tiemann: Ueber einige dem Coniferin nahestehende, künstlich dargestellte Glucoside.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXVIII.]

(Eingegangen am 31. December.)

Das Coniferin ist, wie ich früher gezeigt habe[1], nach der Formel: $C_6H_3(C_3\overset{1}{H_4}.OH)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5)$, zusammengesetzt. Coniferin gehört wie Salicin, $C_6H_4(C\overset{1}{H_2}.OH)(O\overset{2}{C_6}H_{11}O_5)$, zu der Klasse der Phenolglucoside, deren Traubenzuckerrest, $C_6H_{11}O_5$, durch Vermittelung eines am Benzolkern haftenden Sauerstoffatoms mit einem aromatischen Atomcomplex verknüpft ist. Salicin ist das Glucosederivat des Saligenins, $C_6H_4(C\overset{1}{H_2}.OH)(\overset{2}{O}H)$, Coniferin der Glucoseabkömmling des Coniferylalkohols, $C_6H_3(C_3\overset{1}{H_4}.OH)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{H})$. Die bei dem Abbau des Coniferins erhaltenen Resultate, sowie die Zersetzungsproducte des Coniferylalkohols deuten darauf hin, dass die Atome in der am Benzolkern haftenden Gruppe $-C_3H_4.OH$ des Coniferins, bezw. Coniferylalkohols ebenso wie in der Gruppe $-C_3H_4.OH$ des Zimmtalkohols, d. h. dem Schema $-CH=CH-CH_2.OH$ entsprechend, angeordnet sind. Die Richtigkeit dieser Folgerung vorausgesetzt, können Coniferin und Coniferylalkohol als Abkömmlinge des Zimmtalkohols aufgefasst werden.

Ich habe mich seit längerer Zeit bemüht, die Richtigkeit dieser Auffassung durch eine zweckentsprechende Synthese des Coniferins zu controliren.

Der dabei einzuschlagende Weg schien gegeben, nachdem die Isolirung grösserer Mengen von Glucovanillin gelungen war[2], weitere Versuche gezeigt hatten[3], dass die beiden Aldehydglucoside: Helicin, $C_6H_4(C\overset{1}{O}H)(OC_6\overset{2}{H}_{11}O_5)$, und Glucovanillin, $C_6H_3(C\overset{1}{O}H)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5)$, sich chemischen Agentien gegenüber im Allgemeinen gleichartig verhalten, und endlich die Beobachtung vorlag[4], dass man vom Helicin aus mittelst gut charakterisirter synthetischer Reactionen ohne Schwierigkeit zum Aufbau kohlenstoffreicherer Glucoside gelangen kann.

---

[1] Diese Berichte VIII, 1140: siehe auch VIII, 1130: ferner diese Berichte IX, 409 und XI, 659.

[2] Diese Berichte XVIII. 1595.

[3] F. Tiemann und A. Kees, diese Berichte XVIII, 1657.

[4] F. Tiemann und A. Kees, diese Berichte XVIII, 1955.

Die demgemäss angestellten Versuche zur Synthese des Coniferins aus dem Glucoferulaaldehyd haben zu folgenden Resultaten geführt:

Glucoferulaaldehyd, $C_6H_3(CH{=}\overset{1}{C}H{-}COH)(\overset{3}{O}CH_3)(O\overset{4}{C_6}H_{11}O_5)$.

Helicin geht in schwach alkalischer Lösung unter der Einwirkung von Acetaldehyd in Gluco-*o*-cumaraldehyd über[1]). Durch Condensation von Glucovanillin mit Acetaldehyd entsteht Glucoferulaaldehyd. Die Umwandlung erfolgt im letzteren Falle schwieriger und meist weniger vollkommen als in dem ersteren. Zu einem befriedigenden Ergebniss hat bis jetzt nur das strenge Innehalten der nachstehenden Bedingungen geführt:

Zu der auf etwa 70° erwärmten Lösung von 6 Theilen Glucovanillin in 70 Theilen durch Zusatz weniger Tropfen Natronlauge schwach alkalisch gemachten Wassers lässt man nach und nach und unter stetem Umrühren eine Auflösung von 1 Theil frisch destillirten Acetaldehyds in 20 Theilen kalten Wassers fliessen und fügt gleichzeitig von einer fünfprocentigen Natronlauge tropfenweise soviel hinzu, dass die Flüssigkeit stets eine schwach alkalische Reaction zeigt. Sobald die gesammte Menge der Acetaldehydlösung verbraucht ist, übersättigt man gelinde mit verdünnter Schwefelsäure und lässt erkalten. Nur durch rasches Operiren ist es zu verhindern, dass als Nebenproducte erhebliche Mengen von lästigen, weil äusserst schwierig abtrennbaren, gefärbten Aldehydharzen entstehen. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein Theil des gebildeten Glucoferulaaldehyds als gelbroth gefärbte, krystallinische Masse ab. Man filtrirt davon ab, neutralisirt das Filtrat genau mit Natriumcarbonat und dampft die Flüssigkeit auf ein geringes Volum ein. Aus der concentrirten Lösung krystallisiren weitere Mengen des neuen Glucosids. Aus dem unreinen, gefärbten Reactionsproduct wird der Glucoferulaaldehyd durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem, mit wenig Thierkohle versetztem Wasser in hellgelben, bei 200—202° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich schwer bei gewöhnlicher Temperatur, leicht aber beim Erwärmen in Wasser sowie Alkohol und wird von Aether, Chloroform und Benzol nicht aufgenommen. Glucoferulaaldehyd reducirt Fehling'sche Lösung bei kurzem Erhitzen nicht und löst sich, ohne dass dabei irgend eine charakteristische Färbung eintritt, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Seine wässerige Lösung dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links und ruft nach kurzer Zeit, wie andere Aldehyde, bezw. Aldehydglucoside, in der farblosen Lösung von Rosanilin in schwefliger Säure eine Rothfärbung hervor. Auch

[1]) Diese Berichte XVIII, 1958.

mit *p*-Diazobenzolsulfonsäure und Natriumamalgam giebt das neue Glucosid die für Aldehyde charakteristische hochrothe Farbenreaction.

Glucoferulaaldehyd, welchem erheblichere Mengen von Glucovanillin beigemengt sind, lässt sich durch Umkrystallisiren nur äusserst schwierig im reinen Zustande gewinnen; sehr erhebliche Verluste sind in diesem Falle nicht zu vermeiden. Man hat daher bei der beschriebenen Darstellungsweise mit besonderer Sorgfalt darauf zu achten, dass nicht ein grösserer Theil des Glucovanillins der Reaction entgeht.

Der Glucoferulaaldehyd verliert das Krystallwasser vollständig bei 100°.

Krystallwasserbestimmung:

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_8 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
9.57	9.46	9.48	9.77	9.46 pCt.

Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Glucosids:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_{16}	192	56.47	57.00	56.09	56.47	56.32
H_{20}	20	5.88	6.03	5.94	6.00	6.07
O_8	128	37.65	—	—	—	—
	340	100.00				

Behufs weiterer Charakterisirung des Glucoferulaaldehyds sind die folgenden Abkömmlinge desselben dargestellt und weiter untersucht worden:

Phenylhydrazinderivat des Glucoferulaaldehyds,

$$C_6H_3(CH{=}CH{-}\overset{1}{C}H:N_2HC_6H_5)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5).$$

Diese Verbindung scheidet sich als gelatinöse, weisse Masse ab, wenn man wässerige Lösungen äquivalenter Mengen von Glucoferulaaldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur mit einander mischt. Sie verfärbt sich in Berührung mit der Luft nach kurzer Zeit und ist durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser von anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. Die weisse Substanz, die wahrnehmbare krystallinische Structur nicht zeigt, schrumpft beim Trocknen zu einer braunen Masse zusammen, welche bei dem Zerkleinern ein gelbes, bei 212° schmelzendes, in Aether und Wasser nahezu unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Pulver liefert.

Die Elementaranalyse zeigt, dass in demselben das unveränderte Phenylhydrazinderivat des Glucoferulaaldehyds vorliegt.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{22}	264	61.39	61.33	—
H_{26}	26	6.05	6.27	—
N_2	28	6.51	—	6.69
O_7	112	26.05	—	—
	430	100.00		

Glucoferulaaldoxim,

$$C_6H_3(CH{=}{=}\overset{1}{C}H{-}{-}CH:N.OH)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5),$$

wird erhalten, indem man alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von Glucoferulaaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin mit einander mischt, die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction mit Sodalösung versetzt und sodann mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und dampft das Filtrat nach Zusatz von wenig Wasser auf ein geringes Volum ein. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das Glucoferulaaldoxim in weissen, bei 163° schmelzenden Nadeln ab, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und nicht in Aether lösen. Die Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden; sie enthält kein Krystallwasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	54.08	53.91	—
H_{21}	21	5.92	6.31	—
N	14	3.94	—	4.14
O_8	128	36.06	—	—
	355	100.00		

Ferulaaldehyd,

$$C_6H_3(CH{=}{=}\overset{1}{C}H{-}{-}COH)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H).$$

Die Spaltung des Glucoferulaaldehyds in Traubenzucker und Ferulaaldehyd lässt sich am besten durch Emulsin bewirken [1]). Man

[1]) Durch Emulsin wird der Glucoferulaaldehyd allerdings ebenso wenig wie andere Glucoside quantitativ gespalten. Das ist auch bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure an Stelle von Emulsin nicht der Fall. Um zu ermitteln, wie weit die Zerlegung der Glucoside unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen erfolgt, habe ich eine grössere Anzahl von Versuchen mit Coniferin und Glucovanillin angestellt und dabei die aromatischen Spaltungsproducte durch sorgfältiges Ausschütteln der Zersetzungsflüssigkeiten mit Aether, den gebildeten Traubenzucker durch Titriren mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

rührt zu dem Ende den Glucoferulaaldehyd mit Wasser zu einem dünnen Brei an, fügt 2—5 pCt. vom Gewicht des angewandten Glucosids an trockenem Emulsin hinzu und überlässt das Gemisch an einem warmen Orte bei einer Temperatur von 30—40° circa drei Tage unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst. Der der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogene Ferulaaldehyd bleibt beim Verdunsten des Aethers als gelbes Oel zurück. Behufs Reinigung stellt man zunächst die Doppelverbindung des neuen Aldehyds mit saurem, schwefligsaurem Natrium dar. Man übergiesst zu diesem Zweck das Oel mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit, rührt um und decantirt die erhaltene klare Lösung von ungelöst bleibenden Verunreinigungen. Nach kurzer Zeit krystallisirt die Doppelverbindung des Ferulaaldehyds aus, welche auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gewaschen wird. In dem oben erwähnten gelben Oele befindet sich Vanillin, wenn zum Versuche Glucoferulaaldehyd angewandt worden ist, welcher Glucovanillin beigemischt enthielt. Die in einem solchen Falle bei der Behandlung des gelben Oeles mit Natriumbisulfit sich bildende Doppelverbindung des Vanillins bleibt vollständig gelöst, wenn nicht allzu grosse Mengen von letzterem vorhanden sind. Die feste, mit Alkohol gewaschene Natriumbisulfitdoppelverbindung des Ferulaaldehyds wird in Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Der sich dabei wiederum als Oel abscheidende Ferulaaldehyd wird durch wiederholtes Auflösen in wenig Benzol und Fällen dieser Lösung mit Ligroïn in hellgelben, bei 84° schmelzenden Nadeln gewonnen. Der Ferulaaldehyd löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether sowie Benzol und ist in Ligroïn nahezu unlöslich. Er besitzt einen schwach aromatischen Geruch, welcher völlig verschieden von dem des Vanillins ist. Beimischungen von Vanillin geben sich daher sofort durch den Geruch zu erkennen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	67.41	67.42
H_{10}	10	5.62	5.79
O_3	48	26.97	—
	178	100.00.	

Diese Versuche haben ergeben, dass durch einstündiges Kochen mit 2—3procentiger Schwefelsäure oder durch dreitägiges Digeriren mit Emulsinlösung bei 30—40° im besten Falle 70 pCt. des angewandten Glucosids zerlegt werden. Es erwies sich ferner als gleichgültig, ob man die Menge des hinzugefügten Emulsins, auf das Gewicht des zu spaltenden Glucosids berechnet, von 2 bis auf 10 pCt. steigerte. Emulsin liefert meist reinere Spaltungsproducte als verdünnte Schwefelsäure und ist aus diesem Grunde der letzteren vorzuziehen.

Die Charakterisirung des Ferulaaldehyds bot so lange Schwierigkeiten dar, als dem zur Darstellung desselben verwandten Glucoferulaaldehyd noch erhebliche Mengen von Glucovanillin beigemischt waren und demgemäss bei der Spaltung mit Emulsin ein vanillinhaltiger Ferulaaldehyd resultirte. Da der Schmelzpunkt des Ferulaaldehyds bei 84° dem des Vanillins bei 81° sehr nahe liegt, so wurden die anfangs gewonnenen, zwischen diesen Temperaturen schmelzenden, nach Vanillin riechenden Präparate stets als unreines Vanillin angesprochen, obschon die bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Zahlen mit den aus der Formel des Ferulaaldehyds berechneten Werthen nahezu übereinstimmten. Diese Ansicht konnte nicht länger aufrecht erhalten werden, als aus Glucoferulaaldehyd, welcher bei der Elementaranalyse scharfe Zahlen gegeben hatte und darauf durch oft wiederholtes Umkrystallisiren von den letzten Spuren anhaftenden Glucovanillins befreit war, der ferner bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin wohl charakterisirte, aber durchaus andere Derivate als das Glucovanillin geliefert hatte, ein aromatischer Aldehyd erhalten wurde, welcher bis auf den Geruch nach Vanillin, der fehlte, alle Eigenschaften des früher für verunreinigtes Vanillin gehaltenen Körpers zeigte. Durch längeres Stehenlassen einer mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzten Benzollösung des Ferulaaldehyds gelang es schliesslich, diese Verbindung in etwas grösseren, allerdings noch stark mit einander verwachsenen Krystallen zu erhalten. Hr. Dr. A. Fock, dem ich zu grossem Danke verpflichtet bin, hat die Güte gehabt, dieses Specimen einer krystallographischen Prüfung zu unterwerfen und macht mir über die dabei erhaltenen Resultate die folgende Mittheilung:

»Der untersuchte Ferulaaldehyd bildete kleine, gelblich gefärbte, unvollständig ausgebildete, zu einer Druse vereinigte Krystalle.

Krystallsystem: wahrscheinlich monosymmetrisch.

$$a : b : c = 3.0140 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen: $a = \infty P \infty$ (100), $b = \infty P \infty$ (010), $c = 0P$ (001), $m = \infty P$ (110).

Die ausserdem noch vorkommenden Querflächen waren so gerundet, dass eine Messung und Bestimmung derselben nicht möglich war. Krystalle tafelförmig nach b (010).

	Beobachtet	Berechnet
a : c = 100 : 001 =	79° 50′	—
b : m = 010 : 110 =	18° 40′	—
c : m = 001 : 110 =	86° 20′	86° 33′.

Spaltbarkeit deutlich nach c (001). Schwingungsrichtung des Lichtes, durch b gesehen, angenähert parallel der Verticalaxe. Hier-

nach ist die Substanz von dem von Shadwell (Groth, Zeitschrift f. Kryst. 5, 313) untersuchten Vanillin krystallographisch vollständig verschieden.«

Nach den gegebenen Erläuterungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der beschriebene Ferulaaldehyd ein chemisches Individuum ist. Wässerige oder schwach alkoholische Lösungen des Ferulaaldehyds werden durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Eine sehr bemerkenswerthe Erscheinung tritt ein, wenn man mit Eisenchlorid versetzte Lösungen des Ferulaaldehyds erhitzt. Es entwickelt sich dabei ein äusserst intensiver Geruch nach Vanillin und kurze Zeit darauf scheidet sich eine krystallinische, schwer lösliche Substanz ab, die allem Anscheine nach mit dem bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Vanillin entstehenden, in der folgenden Mittheilung beschriebenen Dehydrodivanillin identisch ist. Da Ferulaaldehyd, für sich allein oder in Lösung erhitzt, nur schwach und durchaus nicht vanillinartig riecht, so ergiebt diese Beobachtung, dass derselbe bereits durch Eisenchlorid zu Vanillin oxydirt wird.

Die directe Condensation von Vanillin mit Acetaldehyd zu Ferulaaldehyd ist bislang trotz mannichfaltigen Variirens der Versuchsbedingungen nicht gelungen.

Die Eigenschaft, leicht in Vanillin überzugehen, theilt der Ferulaaldehyd mit dem Coniferylalkohol, welcher schon bei längerem Liegen an feuchter Luft theilweise zu Vanillin oxydirt wird. Dieses gleichartige Verhalten beider Verbindungen deutet auf eine analoge chemische Constitution derselben hin.

Wenn die früher erläuterte Folgerung, wonach Coniferin und Coniferylalkohol Derivate des Zimmtalkohols sind, zutrifft, so stehen Coniferin und Coniferylalkohol einerseits und Glucoferulaaldehyd und Ferulaaldehyd andererseits zueinander in demselben Verhältniss wie Aethylalkohol zu Acetaldehyd. In diesem Falle muss aber die eine Art der genannten Verbindungen in die andere Art umzuwandeln sein.

Der Coniferylalkohol ist eine unendlich subtile Substanz, welche mit grösster Leichtigkeit in eine polymere, nicht mehr krystallisirende, über 100° unregelmässig schmelzende Verbindung übergeht. Coniferylalkohol erleidet diese Umwandlung immer nach einiger Zeit, selbst wenn man ihn in verschlossenen Gefässen und sorgfältig geschützt vor Licht und Feuchtigkeit aufbewahrt. Coniferylalkohol wird ferner bereits durch Spuren freier Salzsäure oder Schwefelsäure sofort in unerquickliche, nicht krystallisirende Condensationsproducte umgewandelt, welche vielleicht ähnlich wie das aus Saligenin entstehende Saliretin constituirt sind. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln

auf Coniferylalkohol bildet sich, wie schon bemerkt, sofort Vanillin neben schmierigen Producten, die in keiner Weise zur weiteren Untersuchung einladen. Unter diesen Umständen durfte ich nicht hoffen, alsbald ein glatt verlaufendes Verfahren zur Darstellung von Ferulaaldehyd aus Coniferylalkohol aufzufinden und habe daher zunächst versucht, vom Coniferin aus zu dem Glucoferulaaldehyd zu gelangen. Zu dem Ende habe ich die Einwirkung der verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf Coniferin geprüft. Insoweit dabei überhaupt eine Reaction eintrat, konnte in allen Fällen constatirt werden, dass die Oxydation des Coniferins mindestens bis zur Bildung von Glucovanillin vorgeschritten war, ein Zwischenproduct wurde bis jetzt niemals beobachtet. Nachdem somit Coniferin und Coniferylalkohol sich als ungeeignete Ausgangsmaterialien zur Ermittelung der mehrfach erwähnten Beziehungen erwiesen hatten, musste versucht werden, den gewünschten Aufschluss durch Reduction entweder von Ferulaaldehyd oder Glucoferulaaldehyd zu erhalten.

Das Glucovanillin lässt sich in wässeriger Lösung, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe[1]), durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur glatt und ohne Bildung von Nebenproducten zu Glucovanillylalkohol reduciren, während aus Vanillin unter gleichen Bedingungen neben Vanillylalkohol erhebliche Mengen von Hydrovanilloin[2]) entstehen. Nach diesem Vorgange erschien es angezeigt, zunächst den Glucoferulaaldehyd und nicht den Ferulaaldehyd selbst der Reduction mit Natriumamalgam zu unterwerfen. Ich habe diesen Weg um so eher und bis jetzt ausschliesslich eingeschlagen, da von dem Glucoferulaaldehyd weit leichter als von dem Ferulaaldehyd grössere Mengen zu beschaffen sind. Der Zimmtalkohol geht bei längerem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam in Hydrozimmtalkohol (Phenylpropylalkohol) über[3]); es muss daher im vorliegenden Falle die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass der aus dem angewandten substituirten Zimmtaldehyd durch Reduction zunächst gebildete substituirte Zimmtalkohol wenigstens theilweise in den entsprechenden substituirten Hydrozimmtalkohol umgewandelt wird, selbst wenn man Natriumamalgam und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Die bei der Reduction des Gluco-*o*-cumaraldehyds erhaltenen Resultate[4]) sprechen allerdings in keiner Weise dafür, dass unter den soeben angegebenen Bedingungen die Hydrirung der ungesättigten Kohlenstoffseitenkette eines substituirten Zimmtalkohols stattfindet.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1597.

[2]) Diese Berichte IX, 415 und VIII, 1125.

[3]) L. Rügheimer, Ann. Chem. Pharm. CLXX, 122.

[4]) F. Tiemann und A. Kees, Diese Berichte XVIII, 1962.

Reduction des Glucoferulaaldehyds.

Die Reduction des Glucoferulaaldehyds vollzieht sich, wenn man dieses Glucosid mit 80—100 Theilen Wasser übergiesst und auf das Gemisch während mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur Natriumamalgam einwirken lässt. Man fügt dasselbe nach und nach in kleinen Portionen hinzu, so dass während der ganzen Dauer des Versuchs eine schwache Wasserstoffentwickelung stattfindet.

Der Glucoferulaaldehyd löst sich dabei allmählich zu einer gelb bis gelbroth gefärbten Flüssigkeit auf. Die eingetretene Reduction des Aldehydglucosids ist leicht daran zu erkennen, dass eine Probe der Lösung beim Uebersättigen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird. Wässerige Lösungen des Glucoferulaaldehyds zeigen diese Reaction nicht.

Nach sechs bis acht Tagen neutralisirt man die alkalische Flüssigkeit genau mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und dampft sie auf ein geringes Volum ein. Die concentrirte Lösung wird behufs Abscheidung des vorhandenen Mineralsalzes und harziger Verunreinigungen mit Alkohol und wenig Aether versetzt und die filtrirte alkoholätherische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Den erhaltenen Syrup nimmt man in Wasser auf, entfärbt die wässerige Lösung durch Kochen mit Thierkohle und lässt sie im luftverdünnten Raum verdampfen. Es bleibt dabei ein farbloser Syrup zurück, welcher nach monatelangem Stehen über concentrirter Schwefelsäure anfängt, krystallinisch zu erstarren. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das feste Reactionsproduct genügend von dem anhaftenden Syrup zu befreien, um zuverlässige Elementaranalysen damit anzustellen. Ich habe den beschriebenen Versuch während mehrerer Jahre häufig wiederholt, ohne zu einem anderen Ergebniss als dem soeben angeführten zu gelangen.

Bei dem von mir verfolgten Zweck handelt es sich in erster Linie darum, zu ermitteln, ob bei der Reduction des Glucoferulaaldehyds Coniferin entsteht. Um diese Frage zu entscheiden, ist es nicht unumgänglich nothwendig, die durch Reduction des Glucoferulaaldehyds erhaltene Substanz der Elementaranalyse zu unterwerfen. Das Coniferin ist eine in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung und durch mehrere Reactionen ausgezeichnet, mittelst derer selbst in Gemischen geringe Mengen dieses Glucosids mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Coniferin, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich zu einer tief rothvioletten Flüssigkeit auf. Genau dieselbe Färbung erhält man, wenn man eine wässerige Lösung des Coniferins mit concentrirter Schwefelsäure stark übersättigt. Wenn man zu der wässerigen Lösung des Coniferins eine gesättigte Auflösung von Phenol in heisser Salzsäure fügt und kurze Zeit erhitzt, so scheidet sich ein blauer Niederschlag von emailartigem Aussehen ab.

Die bei der Reduction des Glucoferulaaldehydes erhaltene Substanz dagegen ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst, sobald man einige Tropfen Wasser hinzufügt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother und nicht mit rothvioletter Farbe auf, und aus ihrer wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von heisser Salzsäure und Phenol ein schmutzig rother Niederschlag ab, der leicht von dem blauen, emailartigen, aus dem Coniferin erhaltenen Niederschlage zu unterscheiden ist. Die Eigenschaften des durch Reduction von Glucoferulaaldehyd erhaltenen Glucosids sind mithin von denen des Coniferins völlig verschieden. Die Löslichkeitsverhältnisse der Glucoside werden, wie ich früher schon einmal hervorgehoben habe[1]), allerdings durch geringe Mengen vorhandener Verunreinigungen häufig stark modificirt. Auch die Reactionen des Coniferins könnten dadurch beeinflusst werden. Es war daher wichtig zu entscheiden, ob sich auf dem angegebenen Wege sehr geringe Mengen absichtlich hinzugesetzten Coniferins in dem Product der Reduction des Glucoferulaaldehyds leicht nachweisen lassen. Ich habe aus diesem Grunde wiederholt der bei der Behandlung von Glucoferulaaldehyd mit Wasser und Natriumamalgam erhaltenen, von unzersetztem Natriumamalgam abgegossenen Flüssigkeit sehr geringe Mengen von Coniferin hinzugesetzt und dieselben alle Reinigungsprocesse passiren lassen. Es ist mir immer gelungen, nicht nur das hinzugefügte Coniferin in dem Reductionsproduct durch concentrirte Schwefelsäure, sowie Salzsäure und Phenol scharf nachzuweisen, sondern auch aus demselben in fester Form wieder abzuscheiden. Aus diesen Versuchsergebnissen glaube ich mit Sicherheit folgern zu dürfen, dass die beschriebene, aus dem Glucoferulaaldehyd gewonnene Substanz selbst nicht Spuren von Coniferin enthält.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an Glucoferulaaldehyd können die folgenden beiden Verbindungen entstehen:

$$1)\ C_6H_3(CH{=}CH\overset{1}{-}CH_2OH)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5)$$

$$2)\ C_6H_3(CH_2{-}CH_2\overset{1}{-}CH_2{-}OH)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6\overset{4}{H}_{11}O_5).$$

Die erste dieser Verbindungen könnte als Glucoferulaalkohol, die zweite als Glucohydroferulaalkohol bezeichnet werden. Das abweichende Verhalten des Coniferins und der aus Glucoferulaaldehyd gewonnenen Substanz könnte darauf beruhen, dass bei der Reduction des Glucoferulaaldehyds alsbald Glucohydroferulaalkohol entsteht.

Wenn diese Voraussetzung zuträfe und Coniferin Glucoferulaalkohol wäre, so müsste es unter der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Glucohydroferulaalkohol übergehen. Ich habe diesen Versuch oft angestellt

[1]) Diese Berichte XVIII, 1598.

und Wochen lang fortgesetzt, ohne die geringste Veränderung des Coniferins constatiren zu können. Ich habe auch dem zu reducirenden Glucoferulaaldehyd mehrfach Coniferin hinzugesetzt und dasselbe immer in dem Reactionsproduct unverändert wieder aufgefunden.

Ich habe endlich reinen Coniferylalkohol fünf bis sechs Tage der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam ausgesetzt, die alkalische Flüssigkeit sodann mit Kohlensäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess ein nach einiger Zeit erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren der fest gewordenen Masse aus siedendem Benzol wurde nahezu die gesammte Menge des zum Versuch angewandten Coniferylalkohols in weissen, bei 74° schmelzenden Nadeln zurückgewonnen.

Die mitgetheilten Beobachtungen, so auffallend und unzweideutig in gewissem Sinne sie sind, beweisen nach meiner Ansicht doch noch nicht endgültig, dass dem Coniferin eine andere als die bisher angenommene Constitution zukommt. Ehe man aus den Ergebnissen der beschriebenen Versuche weitergehende Schlüsse ziehen kann, ist es nothwendig, die Erscheinungen, welche eintreten, wenn man Zimmtaldehyd und substituirte Zimmtaldehyde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, noch eingehender, als dies bis jetzt geschehen ist, zu studiren. Die vornehmlich auf Versuche des Abbaues sich stützende, bisherige Auffassung des Coniferins bezw. Coniferylalkohols als Derivate des Zimmtalkohols ist aber immerhin nunmehr in Frage gestellt. Ich werde auf anderen Wegen versuchen, über die Constitution des Coniferins, bezw. Coniferylalkohols völligen Aufschluss zu erlangen, und hoffe über Ergebnisse dieser Versuche der Gesellschaft später berichten zu können.

Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei der Condensation von Glucovanillin mit Acetaldehyd zu Glucoferulaaldehyd gestossen bin, haben mich veranlasst, zu prüfen, ob die Condensation von Glucovanillin mit Aceton leichter gelingt. Es ist dies in der That der Fall, wenn man nachstehende Bedingungen innehält:

Glucoferulasäuremethylketon,

$$C_6H_3(\overset{1}{CH = CH - CO - CH_3})(\overset{3}{OCH_3})(\overset{4}{OC_6H_{11}O_5}).$$

1 Theil Glucovanillin wird in einem Kolben mit 6—8 Theilen reinen Acetons übergossen und das Gemisch unter stetem Umrühren mit zweiprocentiger Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt und das Glucovanillin grösstentheils in Lösung gegangen ist. Man überlässt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, bis das Glucovanillin sich vollständig aufgelöst hat, kocht sodann einmal auf, kühlt rasch ab, giesst nach Zusatz von wenig Wasser die Flüssigkeit in das zehnfache Volum Aether, säuert mit

verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gehörig durch. Ueberschüssiges Aceton und flüssige Condensationsproducte desselben gehen in den Aether, während das Hauptproduct der Reaction in der sauren, wässerigen Lösung zurückbleibt. Man neutralisirt dieselbe sorgfältig mit Natriumcarbonat und concentrirt sie durch Eindampfen auf dem Wasserbade. Bei dem Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das gebildete Glucoferulasäuremethylketon als gelbe, krystallinische Masse ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gewinnt man das neue Glucosid in hellgelben, bei 207° schmelzenden Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und ist unlöslich in Aether. Sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction. Ihre wässrige Lösung dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links und färbt die Lösung von Rosanilin in überschüssiger schwefliger Säure auch bei längerem Stehen nicht. Auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu der wässerigen Lösung des Glucosids entsteht keine Fällung, das Phenylhydrazinderivat des obigen Ketonglucosids scheidet sich aber als hellgelber Niederschlag aus, sobald man Natriumacetat hinzufügt. Freies Hydroxylamin führt das Glucoferulasäuremethylketon leicht in das entsprechende Ketoxim über, welches ich nicht näher untersucht habe.

Bestimmung des Krystallwassers im Glucoferulasäuremethylketon.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	9.23	9.35 pCt.

Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Glucosids:

	Theorie		Versuch
C_{17}	204	57.62	57.54
H_{22}	22	6.22	6.24
O_8	128	36.16	—
	354	100.00	

Die Bildung eines zweiten, dem Digluco-*o*-cumarketon[1]) analog zusammengesetzten Condensationsproductes habe ich bei der Einwirkung von Aceton und verdünnter Natronlauge auf Glucovanillin nicht beobachtet.

Ferulasäuremethylketon,

$$C_6H_3(CH{=}CH\overset{1}{-}CO-CH_3)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$$

Das Glucoferulasäuremethylketon wird durch Emulsin leicht in Traubenzucker und Ferulasäuremethylketon gespalten. Das der Zer-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1967.

setzungsflüssigkeit durch Aether entzogene Keton bleibt beim Verdunsten des Aethers als gelbe, krystallinische Masse zurück und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben, bei 130° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, dagegen schwer in Wasser. Sie ist völlig geruchlos.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	68.75	68.97
H_{12}	12	6.25	6.36
O_3	48	25.00	—
	192	100.00	

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Alfred Kees zu erfreuen gehabt, dem ich dafür an dieser Stelle verbindlich danke.

685. Ferd. Tiemann: Ueber eine charakteristische Reaction des Vanillins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCXIX.]
(Eingegangen am 31. December.)

Es ist bekannt, dass wässerige Lösungen reinen Vanillins, ähnlich wie Lösungen des Paroxybenzaldehyds, durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt werden. Eine bislang nicht beachtete, sehr eigenartige Erscheinung tritt ein, wenn man mit Eisenchlorid versetzte Lösungen des Vanillins erhitzt. Es scheidet sich dabei sofort eine Substanz in schönen, weissen Nadeln aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich ist und nur von Alkalilauge leicht aufgenommen wird.

Dehydrodivanillin,

$$\begin{array}{l} C_6H_2 - (\overset{1}{C}OH)(\overset{3}{O}CH_3)(\overset{4}{O}H), \\ \vdots \\ C_6H_2 - (\overset{1}{C}OH)(\overset{3}{O}CH_3)(\overset{4}{O}H). \end{array}$$

Die betreffende Verbindung lässt sich durch Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen aus dieser Lösung mit Kohlensäure leicht reinigen; sie schmilzt im reinen Zustande bei 303—304°. Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass sie aus zwei Molekülen Vanillin durch

Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstanden ist; ich habe sie daher Dehydrodivanillin genannt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C_{16}	192	63.57	63.94	63.60
H_{14}	14	4.63	4.94	4.80
C_6	96	31.80	—	—
	302	100.00.		

In genau analoger Weise werden zwei Moleküle Thymol durch Eisenchlorid zu sogenanntem Dithymol[1]) condensirt. Auch bei der unter der Einwirkung von Eisenchlorid erfolgenden Bildung des Cedrirets aus dem Dimethylpyrogallussäureäther[2]), sowie des Indigos aus dem Indoxyl finden ähnliche Condensationen statt. Andere aromatische Oxyaldehyde, wie z. B. Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd u. s. f. werden dagegen unter gleichen Bedingungen durch Eisenchlorid nicht condensirt; die beschriebene Reaction darf daher als eine für das Vanillin charakteristische bezeichnet werden.

Dimethyldehydrodivanillin,

$$C_6H_2 - (C\overset{1}{O}H)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}H_3),$$
$$C_6H_2 - (C\overset{1}{O}H)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}H_3).$$

Das Dehydrodivanillin enthält freie Phenolhydroxyle, worauf bereits die Löslichkeit der Verbindung in Alkalilauge hindeutet. Die Anwesenheit von zwei Phenolhydroxylen im Molekül des Dehydrodivanillins lässt sich leicht durch Methylirung desselben nachweisen. Man löst zu dem Ende Dehydrodivanillin in einer Auflösung von 2 Molekülen Natriumalkoholat in absolutem Alkohol, fügt überschüssiges Jodmethyl hinzu und digerirt das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Der beim Abdampfen des Alkohols erhaltene Rückstand wird behufs Abtrennung des gebildeten Jodnatriums und unverändert gebliebenen Dehydrodivanillins mit verdünnter Alkalilauge digerirt und die darin unlösliche Substanz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt das Dimethyldehydrodivanillin so in weissen Nadeln, welche bei 137 — 138^0 schmelzen, in Wasser sowie Alkalilauge unlöslich sind, von Alkohol und Aether aber leichter als das Dehydrodivanillin aufgenommen werden.

---

[1]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 1. Aufl., 1356.

[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 335 und 797.

[3]) E. Baumann und F. Tiemann, diese Berichte XII, 1098 und 1192.

Elementaranalyse:

	Theorie I.	Theorie II.	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{18}	216	65.45	65.14	65.83	65.44
H_{18}	18	5.46	5.70	6.32	5.84
O_6	96	29.10	—	—	—
	330	100.00.			

Dehydrodiprotocatechusäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_2 - (\overset{1}{C}O_2H)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}H), \\ \vert \\ C_6H_2 - (\overset{1}{C}O_2H)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}H). \end{array}$$

Die Aldehydgruppen des Dimethyldehydrodivanillins und des Dehydrodivanillins sind schwierig oxydirbar. Ich habe, um dieselben in Carboxylgruppen umzuwandeln, auf die Kalischmelze zurückgreifen müssen. Dabei werden die vorhandenen Methoxylgruppen natürlich zu Hydroxylgruppen verseift, indem aus dem einen oder anderen Ausgangsmaterial Dehydrodiprotocatechusäure entsteht. Behufs Darstellung derselben trägt man Dehydrodivanillin (1 Theil) in kleinen Portionen in geschmolzenes Kalihydrat (10 Theile) ein, fährt mit dem Erhitzen noch etwa fünf Minuten fort, nachdem die Schmelze klar fliesst, und lässt erkalten. Aus der Auflösung der Schmelze in Wasser wird die Dehydrodiprotocatechusäure durch Salzsäure als braune, voluminöse Masse gefällt. Man reinigt die Säure, indem man sie wiederholt durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz überführt und aus der Lösung desselben mit Salzsäure fällt. Man gewinnt die Dehydrodiprotocatechusäure so in hellen, anscheinend nicht krystallinischen Flocken, welche sich beim Trocknen zu einer hellbraunen, harten, über 300° schmelzenden Masse zusammenballen. Die Dehydrodiprotocatechusäure löst sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol und kaum in Aether. Eisenchlorid ruft in den Auflösungen der freien Säure die bekannten Farbenreactionen der Protocatechusäure hervor. Die Lösungen färben sich zuerst grün und auf Zusatz sehr verdünnten Ammoniaks blau und schliesslich rothviolett.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{14}	168	54.90	54.89
H_{10}	10	3.27	3.27
O_8	128	41.84	—
	306	100.00.	

In mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösungen der Dehydrodiprotocatechusäure ruft Kupfersulfat einen braunrothen, Silbernitrat

einen braunen, Bleiacetat einen voluminösen weissen und Zinksulfat einen weissen Niederschlag hervor. Die Alkali- und Erdalkalisalze der Dehydrodiprotocatechusäure sind in Wasser löslich.

Aus den aufgeführten Beobachtungen und besonders aus der angegebenen Bildung der Dehydrodiprotocatechusäure ergiebt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen Derivate des Diphenyls sind.

Auch bei Anstellung dieser Versuche bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. Alfred Kees unterstützt worden.

686. J. U. Nef: Ueber Benzochinoncarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

In meiner Mittheilung über »Einige Derivate des Durols«[1]), habe ich einige Versuche beschrieben, die zu dem Zweck angestellt worden waren das Chinon der Pyromellithsäure darzustellen. Da sich hierbei Schwierigkeiten zeigten, die im ersten Anlauf nicht beseitigt werden konnten, habe ich es unternommen zunächst die Dinitrodurylsäure einer entsprechenden Behandlung zu unterwerfen und bin in der That auch im Stande gewesen diese Säure in das Chinon der Durylsäure überzuführen, das erste Beispiel einer Benzochinoncarbonsäure.

Diamidodurylsäure.

Zur Reduction der Dinitrodurylsäure wird zu der heissen Lösung der Substanz in Eisessig, verdünnt mit dem zweifachen Volumen Wasser Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugesetzt. Eine heftige Reaction tritt ein und endlich wird die Lösung farblos. Nun setzt man das zweifache Volumen heisses Wasser hinzu und filtrirt heiss vom überschüssigen Zinkstaub.

Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Diamidodurylsäure beinahe vollständig aus in farblosen, seideglänzenden, filzigen Nadeln. Die übrige in Lösung bleibende Substanz gewinnt man nach Fällung des Zinks und Eindampfen der ammoniakalischen

[1]) Diese Berichte XVIII, 2801

Lösung durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure. Die Ausbeute bei der Reduction beträgt wenigstens 75 pCt. Zur Reinigung wurde die Diamidosäure mehrmals aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erwärmen auf 110° verliert sie das Krystallwasser. Die auf 110° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

Berechnet für $C_6(NH_2)_2(CH_3)_3CO_2H$		Versuch I.	II.	III.	
C	61.85	60.22	60.80	60.50	pCt.
H	7.22	7.52	7.60	7.60	»
N	14.42	14.10	—	—	»

Analyse I und II wurden im Platinschiffchen mit Kupferoxyd ausgeführt: III, durch Mischung der Substanz mit Bleichromat.

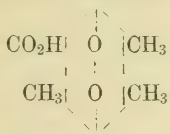
Es gelang zwar bis jetzt noch nicht scharfe Zahlen für den Kohlenstoff zu bekommen. Indessen kann nach der glatten Bildung des Chinonderivates bei der Behandlung der Säure mit Oxydationsmitteln kein Zweifel über die Zusammensetzung der Substanz aufkommen.

Die Diamidodurylsäure löst sich schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leichter in heissem. In Aether ist sie kaum löslich. Sie schmilzt bei 221° unter Zersetzung.

Mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt, entsteht eine schwer lösliche Verbindung die bei 258° schmilzt.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet die Diamidosäure Salze, die in Wasser leichtlöslich sind. Fügt man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid in der Kälte hinzu, so wird der Diamidokörper unter Ausscheidung von Ammoniumchlorplatinat quantitativ zu einer Chinoncarbonsäure übergeführt. Ganz ebenso wirken salpetrigsaures Natron und Eisenchlorid.

Chinon der Durylsäure oder Pseudocumolchinon-carbonsäure



.

Zur Darstellung dieses Körpers wird die salzsaure Lösung der Diamidodurylsäure mit viel Eisenchlorid versetzt und unter häufigem Schütteln eine halbe Stunde in der Kälte stehen gelassen.

Die Lösung hat nun einen schwachen Chinongeruch und wird 3—4 mal mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Chinonsäure als eine gelbe schwach chinonartig riechende Substanz zurück. Bei raschem Verdunsten des Aethers hinterbleibt

ein Oel, das erst nach einigem Stehen fest wird und so in schönen gelben sternförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirt.

Beim Erwärmen in wässeriger Lösung tritt der Chinongeruch besonders deutlich hervor. Die Säure ist leicht zersetzlich und zur Reinigung eignen sich niedrig siedende Lösungsmittel, wie Chloroform oder Aether. Sie wurde rein erhalten durch drei- bis viermalige Umkrystallisation aus Aether in dem sie ziemlich schwer löslich ist. Man gewinnt sie so in gelben sternförmig gruppirten Nadeln. Im Cappillarrohr erhitzt wird sie bei 127—129° röthlich und zersetzt sich bei 130° unter Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz mit Bleichromat gemischt und im Sauerstoffstrom verbrannt, da sie schwer verbrennbar ist.

0.1340 g Substanz gaben 0.0650 g Wasser und 0.3038 g Kohlensäure.

Ber. für $C_6(CH_3)_3O_2CO_2H$		Versuch
C	61.85	61.83 pCt.
H	5.15	5.40 »

Die Chinonsäure löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Essigsaures Blei fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure einen gelben amorphen Niederschlag. Beim Erwärmen der Säure mit Phenylhydrazin entsteht eine farblose in Aether unlösliche Verbindung.

Dioxydurylsäure oder Pseudocumolhydrochinoncarbonsäure.

Die Chinonsäure lässt sich sehr leicht und quantitativ zu der entsprechenden Hydrochinonsäure auf folgende Weise reduciren.

Eine verdünnte Lösung der Chinonsäure in wenig Natronlauge wird mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter stetigem Umschütteln versetzt.

Es tritt zuerst eine deutlich grüne Färbung ein und endlich eine schwach violette.

Beim starken Ansäuern mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether hinterbleibt nach Abdampfen des Aethers eine vollständig farblose, amorphe Masse — die Dioxydurylsäure. Sie ist ebenfalls nicht leicht in Aether löslich und wurde daraus durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Sie schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz mit Bleichromat gemischt und im Sauerstoffstrom verbrannt.

I. 0.1432 g Substanz gaben 0.0840 g Wasser und 0.3208 g Kohlensäure.

II. 0.1316 g Substanz gaben 0.0760 g Wasser und 0.2965 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OH)_2CO_2H$		Versuch I.	II.
C	61.27	61.10	61.44 pCt.
H	6.13	6.52	6.42 »

Die Dioxydurylsäure löst sich in kaltem Wasser schwer: in heissem leichter, und fällt beim Erkalten in Kügelchen aus, die aus radial gruppirten Nadeln bestehen.

Durch Eisenchlorid in saurer Lösung geht sie unter Grünfärbung in die Chinonsäure über.

Die alkalischen Lösungen sind tief violett gefärbt. Bleiacetat erzeugt mit einer ammoniakalischen Lösung einen violetten Niederschlag: Salpetersaures Silber wird sofort reducirt.

In dem Chinon der Durylsäure haben wir den ersten Repräsentanten eines carboxylirten Benzochinons, welches sich wie oben gezeigt ganz wie gewöhnliches Benzochinon verhält, indem es durch Reduction in die Hydrochinonverbindung übergeführt werden kann, die durch Oxydation mit Leichtigkeit das ursprüngliche Chinonderivat regenerirt. Man sollte hiernach erwarten, dass Hydrochinoncarbonsäure,

$$C_6H_3(OH)_2CO_2H,$$

bei der Oxydation Chinoncarbonsäure liefern würde. Dies ist aber nicht der Fall. Versuche in dieser Richtung sind schon von Rakowski und Leppert (diese Berichte VIII, 789) und von Brunner (Monatsh. II. 464, mit der Toluhydrochinoncarbonsäure) gemacht worden. Auch ich habe vergebliche Versuche mit dieser Säure, sowie mit dem Aethylester desselben gemacht. Versetzt man die Hydrochinoncarbonsäure mit Eisenchlorid so wird beim Erwärmen, unter Kohlensäureabspaltung, Chinon frei.

Der Aethylester der Säure wird nur schwer von Oxydationsmitteln angegriffen und dann gleich vollständig zerstört.

Die Versuche über diesen Gegenstand werden fortgesetzt.

General-Versammlung vom 18. December 1885.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit einem Berichte über die Personalstatistik der Gesellschaft; die Gesellschaft sei noch immer in erfreulichem Wachsthume begriffen; im letzten Jahre seien 242 Mitglieder hinzugetreten; wie aus der Zusammenstellung der 4 letzten Jahre hervorgehe, sei der Zuwachs in diesem Jahre grösser, als in einem der 3 letzten Jahre.

Die Gesellschaft zählte am:

	20. Dec. 1882	20. Dec. 1883	19. Dec. 1884	18. Dec. 1885
Ehrenmitglieder	16	16	14	15
Ordentliche Mitglieder	2248	2357	2566	2722
Ausserordentliche Mitglieder	263	364	322	407
	2527	2737	2902	3144

Leider habe die Gesellschaft auch wieder den Tod einer Anzahl ihrer Mitglieder zu beklagen. Soweit das Secretariat Kenntniss genommen habe, umfasse die Todtenliste dieses Jahres folgende Namen:

Jacob Bavier, Malans.
Dr. S. Adrian Blaikie, New Castle on Tyne.
Dr. P. Brouwer, Deventer.
Dr. P. Ebert, Gotha.
Director Dr. C. Fabian, Duisburg.
Prof. Dr. H. von Fehling, Geh. Hofrath, Stuttgart.
Dr. Alb. Fitz, Strassburg i./E.
Prof. Dr. F. T. von Frerichs, Wirkl. Geh. Ober-Medic.-Rath, Berlin.
J. Newton Garett, Zürich.
Dr. Ph. Greiff, München.
Alex. Iceli, Chemiker, Basel.
Dr. Oswald John, Hirschberg i./Schl.
Dr. Karl König, Höchst a. M.

Dr. Wilhelm La Coste, Aachen.
Alex. Martini, Zürich.
Dr. Otto Mendius, Ziegelhausen.
Dr. Emil Riebeck, Halle a. d. S.
Dr. Hermann Römer, Berlin.
Aug. Scheitlin, Huddersfield.
H. Slanghen, Verviers.
W. Slesseln, Freiburg i./Br.
Dr. Martin Thümmel, Elberfeld.
Prof. Dr. Wunder, Chemnitz i./S.
Dr. Clemens Zimmermann, München.
Prof. Dr. Ph. Zoeller, Wien.
Dr. Julius Züblin, Offenbach a./M.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren.

Zu den wissenschaftlichen Arbeiten der Gesellschaft übergehend, giebt der Vorsitzende folgende, die letzten vier Jahre umfassende Zusammenstellung:

Jahrgang	1882	1883	1884	1885
Originalmittheilungen	558	535	646	686
Referate	**1882**	**1883**	**1884**	**1885**
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	308	330	320	396
Organische Chemie	346	499	408	444
Physiologische Chemie	154	143	155	171
Analytische Chemie	278	204	147	202
Summa	1086	1176	1030	1213

	1882	1883	1884	1885
Seitenzahl der Jahrgänge	3126	3101	3065*)	3516*)

Ueber die Thätigkeit der Publications-Commission sei folgendes zu berichten. Derselben seien in dem Zeitraum vom 19. December 1884 bis zum 18. December 1885 seitens der Redaction **101** Abhandlungen zugesandt worden. Hiervon seien **30** als nicht geeignet zur Aufnahme in die Berichte erkannt worden; **41** Abhandlungen wurden zur Kürzung resp. Veränderung den Autoren wieder zugestellt; **15** Autoren führten die Veränderung aus und es erfolgte darauf die Aufnahme der Abhandlungen in die Berichte. Ueber **2** Abhandlungen stehe das Urtheil der Commission noch aus.

*) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheiles der Berichte, mit welchem auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

Der Vorsitzende macht alsdann Mittheilung über den Stand der Liebig-Denkmal-Angelegenheit. Die Executiv-Commission habe leider im Laufe des Jahres durch den Tod Fehling's ein geschätztes Mitglied verloren; an seine Stelle sei, mit Stimmeneinhelligkeit erwählt, Geh.-Rath H. Kopp getreten. Die so wieder ergänzte Executiv-Commission werde nun in nächster Zeit eine Jury zur Beurtheilung des von Prof. Schaper nahezu vollendeten Modells für das Giessener Denkmal zu ernennen haben. Dieses Modell werde, er zweifle nicht daran, allseitige Befriedigung erregen. Die wohlgelungene Statue stelle Liebig in der Periode dar, in welcher er in Giessen lehrte, also in der Vollkraft der Jahre, und zeige, selbst im Modelle schon, eine Aehnlichkeit, welche von den Zeitgenossen Liebig's allgemein anerkannt werden würde. Als Material für die Statue sei Bronce in Aussicht genommen; in demselben Materiale wolle man auch die beiden allegorischen Figuren ausführen, welche, die eine die Wissenschaft, die andere den Ackerbau darstellend, die beiden Seitenflächen des in rothem Granit herzustellenden Piedestals schmücken würden. Ursprünglich habe der Künstler für diese beiden Figuren den neu aufgefundenen unverwüstlichen Tyroler Marmor gewählt, diese Wahl aber später in Folge technischer Schwierigkeiten, welche die Verbindung von Granit und Marmor bietet, wieder fallen gelassen.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, wolle er bemerken, dass sich in Folge umsichtiger Verwaltung der Denkmalfond im abgelaufenen Jahre nicht unerheblich vermehrt habe. Am Schlusse des vorigen Jahres sei die Summe von 86000 ℳ in den Händen der Executiv-Commission gewesen. Erkundigungen einerseits bei Hrn. Alexander, Abtheilungsdirigenten in der Warschauer'schen Bank in Berlin und bei Hrn. Buchhändler J. Ricker in Giessen, welche Herren mit der Verwaltung der Denkmalgelder betraut seien, hätten ergeben, dass heute ein Betrag von 89580 ℳ zur Verfügung stehe. Im Laufe des Jahres würde dieser Betrag jedenfalls die Summe (91000 ℳ) übersteigen, welche für das Standbild in München verausgabt worden sei. Man dürfe daher wohl die baldige Vollendung auch des in Giessen aufzustellenden Denkmals mit Zuversicht erwarten.

Zur Berichterstattung über den Stand der Wöhler-Denkmal-Angelegenheit übergehend, bemerkt der Vorsitzende, dass er in der glücklichen Lage sei, sehr erfreuliche Fortschritte verkünden zu können. Im Vorjahre habe sich die für die Errichtung des Wöhler-Denkmals gesammelte Summe auf 9294 ℳ 16 ₰ belaufen, am heutigen Tage seien 16258 ℳ 41 ₰ für diesen Zweck verfügbar.

Dieses überaus günstige Ergebniss sei in erster Linie der unermüdlichen Thätigkeit des Secretärs und Quästors der Universität Göttingen, Hrn. Dr. Pauer, zu verdanken. Mit aufopfernder Hingebung habe derselbe aus den Universitätslisten ein Verzeichniss sämmt-

licher Zuhörer und Schüler Wöhler's zusammengestellt. Auf diese Weise sei es möglich geworden, einen von den Herren Staatsminister Bacmeister, Geh.-Rath u. Prof. Bertheau, Stadtsyndicus Blessmann, Dr. Faust, Stadtbaumeister Gerber, Prof. Klein, Prof. Henneberg, Prof. Lohmeyer, Reg.-Rath u. Bürgermeister Merkel, Prof. V. Meyer, Dr. Pauer, Prof. Schmarsow und von Geh. Hofrath u. Prof. W. Weber gezeichneten Aufruf des Göttinger Local-Comités den in allen Weltgegenden Zerstreuten, welche, man konnte nicht daran zweifeln, der Angelegenheit ihre Theilnahme schenken würden, von der Bewegung Kenntniss zu geben. Durch diese glückliche Initiative des Hrn. Dr. Pauer seien dem Denkmalfond im Laufe der letzten sechs Monate nicht weniger als 4772 *M* 60 *ℌ* zugewachsen.

In hohem Grade dankenswerth seien auch die Bemühungen des Hamburg-Altonaer Comités für das Wöhler-Denkmal. Ein von diesem Comité erlassener Aufruf sei von Hrn. F. Wibel als Vorsitzendem und den HHrn. E. Berlieu und H. Traun, sowie von den HHrn. E. Glinzer und O. Pieper als Vertretern des Hamburg-Altonaer Chemiker-Vereins, Hrn. Ad. Langfurth als Vertreter des Hamburg-Altonaer Apotheker-Vereins, den HHrn. F. Eichelbaum und R. Sadebeck als Vertretern der botanischen Gesellschaft in Hamburg, Hrn. E. Wohlwill als Vertreter des Ausschusses der Handelschemiker in Hamburg, den HHrn. K. Kraepelin und H. Strebel als Vertretern des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Hamburg-Altona, endlich dem Hrn. G. Pfeffer als Vertreter des Vereins für naturwissenschaftliche Unterhaltung in Hamburg gezeichnet. Laut einer Zuschrift vom 15. Sept. habe der Aufruf des Hamburg-Altonaer Comités die schöne Summe von 1727 *M* 40 *ℌ* ergeben.

Nach Abschluss der Sammlungen werde dem Vorstande der Gesellschaft in Verbindung mit den Local-Comités die Aufgabe obliegen, über die Ausführung des Denkmals in Berathung zu treten.

Der Vorsitzende theilt weiter mit, dass in Gemässheit des § 16 der Statuten die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1886 an den folgenden Tagen und zwar wie bisher im grossen Hörsaale des ersten chemischen Instituts in Berlin stattfinden würden.

Januar	am	11.	und	25.
Februar	»	8.	»	22.
März	»	8.	»	22.
April	»	12.	»	—
Mai	»	10.	»	24.
Juni	»	7.	»	21.
Juli	»	12.	»	26.
October	»	11.	»	25.
November	»	8.	»	22.
December	»	13.	»	—

Der Vorsitzende eröffnet sodann die Discussion über den durch das Votum der letztjährigen General-Versammlung angeregten und vom Vorstande gestellten Antrag auf Abänderung von § 6 der Statuten.

Nachdem Hr. A. Pinner diesen Antrag näher erläutert und besonders auf die Billigkeit hingewiesen hat, dass die höheren Portosätze, welche die Gesellschaft für ihre ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnenden Mitglieder zahlt, von diesen wenigstens zum Theil getragen werden, weist der Schatzmeister Hr. J. F. Holtz nach, dass in den letzten Jahren ein unverhältnissmässig grosser Theil der Gesellschaftseinnahmen von der Francoversendung der Berichte durch die Post absorbirt worden ist, und dass die derzeitige finanzielle Lage der Gesellschaft unbedingt erheische, nach dieser Richtung Abhülfe zu schaffen.

Es wird danach zur Abstimmung über den obigen Antrag geschritten und mit allen gegen eine Stimme beschlossen, § 6, Absatz 1, Zeile 1—3 der im Januar 1881 gedruckten Statuten statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

> »§ 6. Jedes ordentliche oder ausserordentliche Mitglied zahlt einen jährlichen Beitrag von 20 *M.* Ausserdem zahlt jedes in Berlin wohnende Mitglied zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. f. und jedes ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnende Mitglied wegen der höheren Portogebühren einen jährlichen Beitrag von 5 *M.*«

Die Versammlung widmet sich alsdann dem Wahlgeschäfte und ernennt zu Scrutatoren die HHrn. O. Borgmann, M. Dennstedt, C. Schotten, J. Zimmermann.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1886 liefert das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für 1886.

Präsident:

A. Kekulé.

Vice-Präsidenten:

A. v. Baeyer. A. W. Hofmann.

J. Wislicenus. C. Scheibler.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. Eug. Sell.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
A. Geyger.	O. Döbner.
H. Wichelhaus.	E. Baumann.
A. Bannow.	E. Fischer.
G. Krämer.	V. Meyer.
C. A. Martius.	G. Ciamician.
C. Schotten.	F. Rose.
C. Liebermann.	C. Schmidt-Dorpat.
E. Salkowski.	R. Hasenclever.

Die Versammlung ernennt zu Revisoren des von dem Herrn Schatzmeister vorgelegten finanziellen Berichtes die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und O. N. Witt.

Nach vorgenommener Prüfung der Bücher berichtet Hr. K. Keferstein Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten Bericht richtig befunden und dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe.

Schluss der General-Versammlung gegen 10 Uhr.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Jahres-

der Kasse der „Deutschen

		M	₰	M	₰
Cassabestand am 19. December 1884		.	.	5	10
Einnahmen.					
Lebenslängliche Beiträge: No. 83—89 von 7 Mitgliedern . . .	M 2,100.00				
Jährliche Beiträge pro 1885: eingegangen vom 19. December 1884 bis zum 18. December 1885 . . .	- 56,455.00				
Jährliche Beiträge von Instituten: eingegangen vom 19. December 1884 bis zum 18. December 1885 . . .	- 200.00				
Jährliche Beiträge pro 1884: im Laufe dieses Jahres eingegangen .	- 1,340.00	60,095	00		
Zinsen pro 1885 auf das Gesellschafts-Vermögen		3,276	00		
Diverse:					
verkaufte Generalregister	M 140.00				
verkaufte einzelne Hefte	- 26.00				
zurückvergütete Uebersetzungskosten	- 104.50				
Coursgewinn auf fremde Valuten .	- 18.30	288	80		
Gesammt-Einnahme		.	.	63,659	80
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:					
M 30,600 Berliner 4% Pfandbriefe		.	.	31,423	25
	Summa . .	.	.	95,088	15

Vermögens-Aufstellung am 18. December 1885.

		M	₰	M	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss		.	.	414	00
Werthpapiere (Börsencours vom 16. December 1885):					
M 66,600 Berliner 4% Pfandbriefe . .	à 102.00	.	.	67,932	00
	Summa . .	.	.	68,346	00

Berlin, den 18. December 1885.

Der Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Abschluss

Chemischen Gesellschaft“ pro 1885.

		ℳ	₰	ℳ	₰
Ausgaben.					
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	ℳ 31,689.60				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 13,880.55	45,570	15		
Honorare:					
für die Gehülfen der Redaction . .	- 3,150.00				
für Ordnen der Referate	- 2,000.00				
für Patentberichte pro 1885 . . .	- 320.00				
für gelieferte Referate	- 3,768.30				
für das Register pro 1884 . . .	- 1,059.00	10,297	30		
Diverse:					
für die Bibliothek	- 1,777.30				
für die Redaction	- 3,718.05				
für die Casse	- 1,260.75				
für das Secretariat	- 1.253.00	8,009	10		
Gesammt-Ausgabe		.	.	63,876	55
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von: ℳ 30,000 Berliner 4% Pfandbriefe		.	.	30,797	60
Cassabestand am 18. December 1885		.	.	414	00
Summa . .		.	.	95,088	15

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 18. December 1885.

Karl Keferstein. **L. Schaeffer.** **Otto N. Witt.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1885 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Albertoni, Prof. Pietro, Bologna.
Albrecht, Carl, Berlin.
Alechin, A., Moskau.
Amsel, Hugo, Berlin.
Andrée, Dr. Carl, Elberfeld.
Andrews, Clement W., Boston, Mass.
Babilon, E., St. Denis.
Bailey, Ged. H., Manchester.
Baker, H., Manchester.
Barth, Dr. Max, Helmstedt.
Bauer, Carl, Freiburg i. Br.
Baum, Director Heinr., Mannheim.
Bedford, Ch. Samuel, Leeds.
Behrens, Dr. Herm. J., Osterwieck.
Bergeat, Eugen, Passau.
Biach, Ludwig, Reichenberg i./Böhmen.
Bistrzycki, A., Berlin.
Blank, Aug., Nürnberg.
Blank, E. T., Rüschlikon bei Zürich.
Bocklisch, Oscar, Berlin.
Boedeker, Dr. Herm., Höchst a./M.
Bolzano, Fr. von, Brünn.
Bongartz, J., Freiburg i./Br.
Boschard, Dr. E., Chur.
Bott, Dr. W., Manchester.
Brandt, Dr. Jos., München.
Brothers, H. E., Goldenhill Color Works near Stoke on Trent.
Brunner, Ph., Basel.
Buchner, W., München.
Buecher, A., Wiesbaden.
Buhr, Dr. Paul, Fürstenberg i./Schl.
Bülow, Dr. C., Würzburg.
Bürger, Dr. J., Cöln.
Burstedt, Herm., Freiburg i./Br.
Cabot, Godfrey L., Boston, Mass.
Cahn, Ernst, Zürich.
Calmann, Dr. A., New-York.
Chalvet, Joseph, Mühlhausen i./E.
Chappell, Howard, Chicago, Ill.
Christ, A., Freiburg i./Br.

Claus, Carl, München.
Corleis, J. E., München.
Courant, E., Breslau.
Coutts, J., Manchester.
Cropp, G., Freiburg i./Br.
Cross, Dr. Chr. Fred., London.
Crow, Dr. S. K., London.
Daboust, C., St. Denis.
Dahm, Carl, Zürich.
Danilevsky, Dr. Alex., Genève.
Dieterle, Dr. W., Stuttgart.
Dietz, P., Mülhausen i./E.
Dinold, Rud., Wien.
Dissel, S. van, Leiden.
Dobbie, James J., Bangor.
Dobreff, N., Genève.
Doggett, C. S., Zürich.
Dorsch, Robert, Leipzig.
Dreisch, Dr. Emil, Poppelsdorf-Bonn.
Drews, Dr. A., Heinrichsthal.
Dünschmann, Max, München.
Dürkopf, Ernst, Kiel.
Ebert, Dr. Rud., Cassel.
Eckenroth, Dr. Hugo, Ludwigshafen a./Rh.
Effront, Dr. Jean, Paris.
Ehrenberg, Dr. Alex., Tübingen.
Ehrenburg, Lazar., Charkoff.
Ehrhardt, A., Basel.
Ehrlich, Prof. Dr. P., Berlin.
Eliasberg, S., Aachen.
Elkan, Th., Berlin.
Engel, Walfried, München.
Engelhardt, H., Aachen.
Erler, Max, Freiburg i./Br.
Evans, Thomas B., Erlangen.
Eye, Ludw. von, Vienenburg.
Falck, Ernst, Berlin.
Faworski, A., St. Petersburg.
Feer, Ad., München.
Ferko, Max, Freiburg i./Br.
Fernandez y Chávarri, P., Halle a. d. S.
Fischer, Otto, Wien.
Fock, Dr. Andreas, Berlin.
Fourneaux, Emile, Holleschowitz bei Prag.

Fragner, Carl, mag. pharm., Prag.
Fraenkel, Dr. Nahemi, Krakau.
Fritsch, Dr. Paul, Oranienburg bei Berlin.
Frost, Howard V., Boston, Mass., U. St. A.
Gabriel, Salo, Breslau.
Gaering, Dr. Th., Frankfurt a./M.
Galle, Dr. Carl, Rostock i./M.
Gallinek, A., Breslau.
Gauhe, Julius, Freiburg i./Br.
Gehrenbeck, Clemens, Strassburg i./E.
Georgievitsch, Paul, Neusalz.
Gibbons, Jos., Cambridge, Engl.
Gildemeister, F., Freiburg i./Br.
Ginsberg, Jacob, Bern.
Gissel, Gustav, Heidelberg.
Glock, Gustav, Berlin.
Goldmann, S., Berlin.
Goll, Otto, Basel.
Gorboff, Alex, St. Petersburg.
Görz, A., Berlin.
Göttig, Joseph, Basel.
Gottwald, Gust., Breslau.
Gow, Rob. J., Lancashire.
Grabfield, Jos. Ph., München.
Green, Arthur G., London.
Gross, Dr. Theod., Gr. Lichterfelde.
Guckel, Paul, Breslau.
Gunter, Evan, Avigliana preno Torino.
Haebler, Max, Freiburg i./B.
Hager, Dr. H., Hannover.
Happ, Burkhard, Freiburg i./B.
Hazura, Carl, Wien.
Hecht, H., Berlin.
Heinzerling, Ch., Berlin.
Henrichsen, Dr. W., Altona.
Hess, Nikolai, Nabutoff.
Hess, Dr. Wilh., Höchst a./M.
Hexamer, C. John, Philadelphia, Pa.
Hoch, Dr. Rud., Heldburg i./Th.
Hölz, O., Darmstadt.
Hönig, Max, Genève.
Hönig, Max, Brünn.
Hooker, Dr. Samuel C., Cincinnati, Ohio.
Hornberger, Dr. R., Hann.-Münden.

Hüetlin, Ernst, Freiburg i./B.
Huhn, Ad., Hottingen-Zürich.
Hulke, Charles, New-Zealand.
Hulme, James, Glossop, Engl.
Immendorff, H., Poppelsdorf-Bonn.
Istrati, Dr. C., Paris.
Jäckel, Hugo, Breslau.
Jensch, Edm., Guben.
Jentzsch, Alb., Dresden.
Jödicke, Fr., Erlangen.
Jones, D. E. Aberystwith, Engl.
Julius, Paul, Wien.
Kaeswurm, Aug., München.
Kayser, Dr. R., Nürnberg.
Kehrer, Dr. E. A., Stuttgart.
Kendall, J. O., Boston, Mass., U. S A.
Kent, Dr. W. H., New-York.
Kessler, Alex, St. Petersburg.
Kingsford, T. P., Oswego, N.-Y., U. S. A.
Klaudi, Josef, Prag.
Kleiner, Dr. Ed., Zürich.
Knövenagel, Oscar, Hannover.
Knudsen, Peter, Berlin.
Koch, Georg, Dresden.
Kohler, Lorenz, Erlangen.
Kopp, Dr. Hermann, Münster i./W.
Kostanecki, Stan. v., Charlottenburg.
Kranzfeld, Jacob, Odessa.
Kreysler, Dr. Ed., Prag.
Krüger, Dr. Paul, Berlin.
Krueger, Rich., Proskau.
Kubierschky, Dr. Conrad, Schmidtmannshall b./Aschersleben.
Kügler, Dr. Carl, Paris.
Kulisch, Paul, Geisenheim a./Rh.
Landau, Dr. Max., Zawiercie.
Landwehr, Dr. H. A., Strassburg i./E.
Lang, A., München.
Langer, Dr. Jos., Warnsdorf (Böhmen).
Lassberg, Dr. Max, Schieder (Lippe).
Laubmann, H., Würzburg.
Lawrow, Wassili, St. Petersburg.
Lawson, Th. A., Marburg i./H.
Lederer, Dr. Leonard, Erlangen.
Leser, Georges, Paris.

Lewis, M. A., Cambridge (Engl.).
Lieber, Director Max, Rosslau a. Elbe.
Liepmann, Hugo, Berlin.
Loeb, Morris, Berlin.
Löw, Dr. Wilh., Elberfeld.
Luchsinger, Prof. Dr., Bern.
Lützelschwab, Jul., Baden.
Macnair, Dr. S., St. Glasgow.
Magnanini, Gaetano, Modena.
Mandl, Dr. Alex., Wien.
Mannesmann, Carl, Freiburg i./B.
Mantz, B. v., Wiesbaden.
Margottet, Prof. J., Dijon.
Marksthaler, A., Freiburg i./B.
Maschke, Leopold, Berlim.
Mason, A. T., Fluntern b./Zürich.
Mason, Alfred H., Montreal, Canada.
May, Hugo, Dresden.
Mayrhofer, Dr. Jos., Erlangen.
Mercklin, H., Freiburg i./B.
Mertens, R., Freiburg i./B.
Meyer, Dr. A., Zoppol.
Meyer, Dr. Chr., Ludwigshafen a./Rh.
Mielcke, Paul, Panknin.
Mohr, P., Freiburg i./B.
Muchall, Dr. Th., Biebrich a./Rh.
Müller, Dr. A., Ermatingen.
Müller, A., Freiburg i./B.
Müller, Dr. P. F., Uerdingen a./Rh.
Müller-Erzbach, Dr. W., Bremen.
Münzer, Hugo, Breslau.
Muthmann, W., München.
Mylius, Dr. Carlo, Torino.
Nahnsen, Dr. R., Heinrichshall b./Köstritz.
Nauck, Wilh., Dresden.
Neuhoff, Gustav, Freiburg i./B.
Nicolaysen, Dr. Carl, Christiania.
Niederhöffer, E., St. Petersburg.
Niederist, Gust., Wien.
Niedmann, Hans, München.
Niementowsky, Stephan, München.
Nordmann, Dr. Ed., Oelheim.
Oelsnitz, H., Alexandron (Russl.).
Oldach, J. Herm., Hamburg.

Ottesen, Hans R., Hannover.
Paetow, Ulrich, Berlin.
Page, Dr. Alfred, Bristol.
Perry, Nilson W., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Peter, Dr. Arnold, Wellhausen.
Petri, Dr., Berlin.
Philip, Max, München.
Philips, Dr. Wm. B., Wilmington, N.-C., U. S. A.
Pouchet, Prof. Dr. A. Gabriel, Paris.
Prager, Albert, Berlin.
Preskott, Chs. O., Boston, Mass., U. S. A.
Prior, Dr. Eugen, Nürnberg.
Puliti, Dr. G., Florenz.
Putensen, Otto, Freiburg i./B.
Rademacher, H. A., Glossop, Derbyshire.
Regel, Carl v., St. Petersburg.
Retter, Alfred, Dresden.
Ris, Christoph, Fluntern-Zürich.
Rizza, Benvenuto, St. Petersburg.
Roder, Anton Würzburg.
Roehl, G. von, Freiburg i./B.
Rohde, Georg, München.
Rosenheck, Dr. Jos., Wiesbaden.
Rosenthal, Th., Halle a./S.
Rössing, Dr. A., Braunschweig.
Rössler, Bernh., Berlin.
Ruhlmann, E., St. Denis.
Ruhtenberg, Max, Riga.
Ryder, J. B., Boston, Mass., U. S. A.
Saint, Wm. Johnston, Aberdeen (Schottland).
Scherbel, L., Freiburg i./B.
Scherks, Dr. Emil, Wien.
Schibbye, Director Dr. G., Skien.
Schillow, Paul, Heidelberg.
Schmidlin, Rob., Billancourt près Paris.
Schmidt, Herm., Cincinnati, Ohio.
Schmitt, Heinrich, Manchester, Engl.
Schneider, Carl, Erlangen.
Scholvien, L., Kösen a./S.
Schönherr, Otto, Vinenburg a./H.
Schöpff, Martin, Berlin.
Schott, Dr. Otto, Jena.
Schüchner, Dr. Georg, Rostock i./M.
Schulz, Oscar, Berlin.

Schütt, Dr. Fr., Kiel.
Schütt, Dr. Franz, Berlin.
Schwalb, Dr. Fr., Tübingen.
Schweitzer. Dr. Hugo, Berlin.
Seidel, Dr. Max, Zwickau.
Seifert, Dr. Rich., Dresden.
Senier, Dr. A., Berlin.
Sigel, Dr. Otto, Stuttgart.
Sillib, C. Ludwig, München.
Simons, Paul, Elberfeld.
Sivoloboff, A., Lodz (Russl.).
Smith, C. V. N., Boston, Mass., U. S. A.
Smith, Dr. John. H., Gateshead, Engl.
Smith, Ferd. J., Boston, Mass., U. S. A.
Soden, Dr. Hugo von, Sudenburg-Magdeburg.
Sommer, R., Pleschen.
Sondén, Klas. Eskilstuna in Schweden.
Spady, Joh., München.
Speth. Aug., München.
Spiess. Albert, Zürich.
Spiller, Arnold J., London.
Springsfield, P., Freiburg i./B.
Stadler. Dr. Otto. Göttingen.
Stammler. G., Darmstadt.
Steinmann, Th., Basel.
Stickel, Carl, Tübingen.
Stockbridge, Dr. H. E., Amherst, Mass., U. S. A.
Stoehr, Carl, Kiel.
Stolz, Friedrich, München.
Stortenbecker. W., Fluweelen, Haag.
Streatfield, Frederick Wm., London.
Stuart, Charles M., Staffordshire.
Täuber, Dr. Ernst, Höchst a./M.
Tauber, Georg, Dresden.
Theuer, Rud., Heidelberg.
Thierfelder, Dr. H., Strassburg i./E.
Thomas, Ed., London.
Tistschenko, W., St. Petersburg.
Toelle, Dr. A., Breslau.
Trainer, Ernst, Freiburg i./B.
Trimble, Prof. Henry, Philadelphia, Pa.
Twitchell, Ernst, Delhi, Ohio, U. S. A.
Ullmann, Carl, Zürich.
Underwood, George R., Boston, Mass., U. S. A.

Verneuil, A., Paris.
Vinier, Willibald, Wien.
Volkmann, Otto, Hilden bei Düsseldorf.
Wagner, Ph., Würzburg.
Waldmann, Dr. A., Wien.
Walz, Georg, Heidelherg.
Wenzlik, Dr. Carl, Antonienhütte bei Morgenroth, Oberschlesien.
Whitney, F. A., Rosburg, Mass., U. S. A.
Wissmann, E., Freiburg i./B.
Worke, Arthur, Hannover.
Wulf, Paul, Hannover-Münden.
Wülfing, Dr. E. A., Berlin.
Wyndham, St., Freiburg i./B.
Zech, Rob., Freiburg i./B.
Zega, Alex., Zürich.

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Berichtigungen:

Jahrg. XVIII,	No. 10,	S. 1539	Z. 6,	v. o. lies:	»über $^1/_4$ natürlicher Grösse« statt »über $^1/_2$ natürlicher Grösse«.
»	» 17,	» 3196	» 6,	v. u.	soll der Satz: »Andererseits löst sich ..... auf« hinter: »Der Versuch ..... verbinden« stehen.
»	» 17,	» 3199	» 12,	v. o. lies:	»Polythymochinon« statt »Thymochinon«.
»	» 17,	» 3194	» 17,	v. o. lies:	»900 ccm« statt »300 ccm«.
»	» 17,	» 3197	» 20,	v. o. lies:	»Alkohol und Chloroform« statt »Alkohol«.
»	» 17,	» 3197	» 6,	v. u. lies:	»unlöslich« statt »löslich«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Januar 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

Other Errata

See pages: 1989
2510
3516

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46